INORGANIC SYNTHESES

VOLUME II

EDITOR-IN-CHIEF
W. CONARD FERNELIUS

ASSOCIATE EDITORS
L. AUDRIETH
J. BAILAR, JR.
H. BOOTH
W. JOHNSON
R. KIRK
W. SCHUMB

NEW YORK AND LONDON
1946

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ

СБОРНИК II

Перевод с английского
М. М. БОГОСЛОВСКОГО и Е. А. ТЕРЕНТЬЕВОЙ

Под редакцией
проф. Д. И. РЯБЧИКОВА

1951
ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва

АННОТАЦИЯ

В сборнике содержится подробное описание восьмидесяти одной проверенной методики получения в чистом состоянии различных неорганических соединений. Приводятся также данные о свойствах получаемых соединений. Значительное место в сборнике уделено описанию синтезов соединений элементов редких земель, а также получению карбонилов металлов и комплексных соединений, содержащих органические адденды.

Сборник представляет собой справочное пособие, рассчитанное на широкий круг химиков-исследователей и производственников.

ОТ РЕДАКЦИИ

Второй том сборника «Неорганические синтезы» по своему построению не отличается от ранее вышедшего в свет перевода первого тома. Так же как и в первом томе, составители приводят в библиографии ссылки на работы преимущественно американских исследователей, игнорируя работы советских исследователей, что уже отмечалось редактором советского издания в предисловии к первому тому. Во второй том включено большое количество новых проверенных синтезов. Значительное место уделено описанию извлечения редкоземельных элементов из горных пород, их разделения в смесях и дробной кристаллизации. Приведен ряд новых синтезов соединений галлия, европия, германия, титана, циркония, тория, хрома и калия; описано также получение карбонилов никеля, кобальта и железа и комплексных соединений с органическими аддендами. Всего во втором томе помещена восемьдесят одна методика. Предметный указатель к первому и второму томам будет дан в третьем томе, перевод которого будет издан в ближайшее время.

Глава I

1. ХЛОРИД МЕДИ (1)

$$2CuCl_2 + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow 2CuCl + Na_2SO_4 + 2HCl$$

Неизвестно ни одной растворимой в воде соли одновалентной меди, дающей ионы меди Cu^+. Устойчивые закисные соли меди или трудно растворимы или являются комплексными солями [1]. Хлорид меди (1) можно получить из раствора, содержащего ионы двухвалентной меди и хлора, действием какого-либо восстановителя, например хлорида олова [2], металлической меди [2—5], сернистой кислоты, сульфитов [6—9], гидразинсульфата [10], солянокислого гидроксиламина [11—13], дитионата натрия [14], гипофосфита натрия [15], фосфористого водорода [16] и фосфористой кислоты [17]. По описанной ниже методике в качестве восстановителя применяется сульфит натрия, а в качестве источника ионов двухвалентной меди и хлора — раствор хлорида меди (2).

МЕТОДИКА

К раствору 10 *г* хлорида меди (2) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 10 *мл* воды прибавляют медленно при перемешивании (при комнатной температуре) раствор безводного сульфита натрия Na_2SO_3, содержащий 7,6 *г* соли в 50 *мл* воды. Раствор становится сперва темнокоричневым, затем из него медленно выделяется хлорид меди (1). После того как весь раствор сульфита натрия прибавлен и смесь тщательно перемешана, начинает быстро выпадать осадок хлорида меди (1) и раствор окрашивается в бледнозеленый цвет. Раствор с осадком тщательно смешивают с 1 *л* воды, содержащей 1 *г* сульфита натрия и 2 *мл* концентрированной соляной кислоты, и смесь оставляют до полного осаждения хлорида меди (1).

Маточный раствор осторожно декантируют, и осадок быстро промывают разбавленным раствором сернистой кислоты на воронке Бюхнера (желательно с фильтром

из пористого стекла). Нужно следить, чтобы соль на воронке все время была покрыта слоем жидкости. Затем хлорид меди (1) промывают четыре или пять раз 20—25 *мл* ледяной уксусной кислоты. Во время промывания отсасывание нужно отрегулировать так, чтобы промывная жидкость стекала как можно медленнее. Когда над осадком остается тонкий слой жидкости, прибавляют следующую порцию ледяной уксусной кислоты. Осадок со стенок воронки каждый раз следует смывать промывной жидкостью. После промывания ледяной уксусной кислотой осадок промывают еще три раза порциями абсолютного спирта по 30 *мл* и шесть раз порциями абсолютного эфира по 15 *мл*. После того, как последняя порция эфира отфильтрована, отсасывание продолжают еще в течение 30 сек., после чего белый осадок (без фильтровальной бумаги) быстро переносят на предварительно высушенное часовое стекло и помещают на 20—25 мин. в сушильный шкаф (75—100°). Выход около 5 *г* (85—90% при расчете на $CuCl_2 \cdot 2H_2O$). Данные анализа CuCl:

	Найдено, %	Вычислено, %
Cu	64,1	64,2
Cl	35,8	35,8

Хлорид меди (1), приготовленный по этому методу, представляет собой белый кристаллический порошок, устойчивый в течение неопределенно долгого времени при хранении в сухом месте. Если во время промывания не удалить весь спирт, то хлорид меди по истечении некоторого времени или при нагревании слегка окрашивается. Следы эфира придают продукту серый оттенок.

Вместо хлорида меди (2) в этом синтезе можно брать раствор медного купороса, в который добавляется несколько больше одного моля хлорида натрия, калия или аммония на каждый моль соли. Этот метод можно также применять для приготовления бромида меди (1).

В том случае, если хлорид меди на воздухе принял зеленоватую окраску, соль следует растереть с известью, замешанной в виде пасты с 1 н. раствором серной кислоты, добавить к полученной смеси большое ко-

личество разбавленной сернистой кислоты, размешать, а затем отфильтровать, промыть и высушить осадок, как описано выше.

СВОЙСТВА

Хлорид меди (I) представляет собой совершенно белое вещество, которое в отсутствие влаги не подвергается действию света и воздуха. На свету в присутствии влаги хлористая медь принимает фиолетовый или темно-синий оттенок. Влажный воздух превращает ее в вещество темнозеленого цвета, представляющее собой, вероятно, смесь хлорида меди (I) и основного хлорида меди (2).

Хлорид меди (I) хорошо растворяется в водном аммиаке и в отсутствие кислорода дает бесцветный аммиакат, который в концентрированном солянокислом растворе образует комплексную соль. Растворы хлорида меди (I) в любом из упомянутых выше растворителей хорошо адсорбируют газообразную окись углерода. Каждый атом меди способен присоединить одну молекулу газа.

Из этих растворов можно выделить в чистом виде кристаллическое соединение $[CuCl \cdot CO] \cdot 2H_2O$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Morgan, Burstal,* Inorganic Chemistry, A Survey of Modern Development, p. 63, England, 1936.
2. *Proust,* Ann. chim. phys., [1], **32**, 26 (1799).
3. *Gröger,* Z. anorg. Chem., **28**, 154 (1901).
4. *Deniges,* Comp. rend., **108**, 567 (1889).
5. *Gernes,* ам. пат. 1964569 (June 26, 1934).
6. *Wöhler,* Ann., **130**, 373 (1864).
7. *Rosenfeld,* Ber., **12**, 954 (1879).
8. *Llorens,* Chem. Ztg., **36**, 898 (1912).
9. *Wardlaw, Pinkard,* J. Chem. Soc., **121**, 210 (1922).
10. *Purgotti,* Gazz. chim. ital., [2], **26**, 559 (1906).
11. *Lossen,* Ber., **8**, 257 (1875).
12. *Angel,* J. Chem. Soc., **89**, 345 (1906).
13. *Pechard,* Comp. rend., **136**, 504 (1903).
14. *Firth, Higson,* J. Chem. Soc., **123**, 1515 (1923).
15. *Cavazzi,* Gazz. chim. ital., **16**, 167 (1886).
16. *Kulisch,* Ann., **231**, 327 (1885).
17. *Sieverts, Major,* Z. anorg. Chem., **64**, 29 (1909).

2. ХЛОРАТ СЕРЕБРА

$$AgNO_3 + NaClO_3 \longrightarrow AgClO_3 + NaNO_3$$

Хлорат серебра является сильным окислителем для ряда органических соединений [1, 2].

До настоящего времени хлорат серебра готовили пропусканием газообразного хлора в суспензию окиси серебра [3], карбоната серебра [4], в водный раствор фторида серебра [5] или действием хлорноватой кислоты на окись серебра [6], мелко измельченное серебро [7] или карбонат серебра [8]. Однако ни один из этих методов не является удовлетворительным.

Описанная ниже методика основана на различных растворимостях нитрата и хлората серебра и соответствующих солей натрия. Хлорат серебра получается в результате взаимодействия концентрированных растворов нитрата серебра и хлората натрия.

Соль	Растворимость, *г*/100 *мл* H_2O			
	0°	15°	80°	100°
$AgClO_3$ . . .	—	10	50	—
$AgNO_3$ . . .	122	. . . . .	. . . . .	952
$NaClO_3$ . . .	79	. . . . .	. . . . .	230
$NaNO_3$ . . .	73	. . . . .	. . . . .	180

МЕТОДИКА

Хлорат серебра достаточной степени чистоты можно приготовить растворением 170 *г* (1 моль) нитрата серебра и 106 *г* (1 моль) хлората натрия в двух порциях воды по 100 *мл*. После нагревания этих растворов до 85° их смешивают и охлажденный до 0° раствор осторожно декантируют. К твердому продукту прибавляют 50 *мл* дестиллированной воды, предварительно охлажденной до 0°, и кристаллы отсасывают. Выход 150 *г* (78,5%). Продукт содержит 95,2% $AgClO_3$, что определяется анализом на содержание серебра.

Для дальнейшей очистки соль после фильтрования растворяют в 125 *мл* дестиллированной воды при 90°, раствор охлаждают до 0° и кристаллы снова отсасывают. При второй перекристаллизации добавляют 120 *мл* воды. Соль сушат в эксикаторе. Выход 118,7 *г* (62%); продукт содержит 99,7% $AgClO_3$.

Так как хлорат серебра слегка разлагается на свету (темнеет), то его следует хранить в темной склянке. Хлорат серебра безопасен в употреблении, однако ввиду того, что хлораты являются энергичными окислителями, хлорат серебра следует хранить вдалеке от легко окисляющихся веществ.

СВОЙСТВА

Хлорат серебра образует тяжелые белые кристаллы, плавящиеся при 230°. Он разлагается при нагревании выше температуры плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Braun*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 228 (1929).
2. *Smith*, диссертация, University of Illinois, 1937.
3. *Chenevix*, Nicholson's J., **3**, 171, 229 (1802).
4. *Stas*, Mem. acad. belg., **35**, 3 (1865).
5. *Gore*, Chem. News, **23**, 13 (1871).
6. *Vauquelin*, Ann. chim., [1], **95**, 124 (1815).
7. *Hendrixson*, J. Am. Chem Soc., **25**, 637 (1903).
8. *Foote*, Am. Chem. J., **27**, 346 (1902).

3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРЕБРА И ИОДА ИЗ ОСТАТКОВ ИОДИДА СЕРЕБРА [1]

Иногда в лаборатории накапливаются значительные количества остатков иодида серебра и окиси серебра, например при реакциях метилирования с применением иодистого метила и окиси серебра [2].

Если остатки содержат значительные количества иодида серебра, то следует извлечь как серебро, так и иод.

Описываемая ниже методика применяется, если в остатках имеются иодид серебра и соли серебра, растворимые в концентрированном водном растворе аммиака.

Если присутствуют значительные количества примесей, таких, как сульфид серебра, то методику следует соответствующим образом изменить.

МЕТОДИКА

А. Предварительная обработка остатков

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH$$

Органические примеси, имеющиеся в остатках, содержащих серебро, экстрагируют соответствующими растворителями, а остатки сушат, измельчают и пропускают через сито в 40 меш. К измельченному остатку добавляют концентрированный раствор аммиака (уд. вес 0,90) для растворения всех растворимых солей серебра. Осадок отделяют фильтрованием, а фильтрат (1) сохраняют для последующего извлечения серебра восстановлением гидросульфитом натрия.

Нерастворимый иодид серебра промывают водой на фильтре, сушат и взвешивают.

Б. Извлечение серебра

$$AgJ + Cl_2 \xrightarrow{\text{царская водка}} AgCl + JCl$$

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

$$2[Ag(NH_3)_2]Cl + Na_2S_2O_4 + 2H_2O \longrightarrow 2NaCl + 2Ag + 2(NH_4)_2SO_3$$

Измельченный иодид серебра обрабатывают избытком царской водки (под тягой). На каждые 100 *г* иодида серебра * берут 81 *мл* концентрированной азотной кислоты (уд. вес 1,42) и 216 *мл* концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,19). Пока реакция идет энергично, смесь нужно часто встряхивать (примерно в течение 5 мин.). Затем раствор с осадком осторожно нагревают на паровой бане около 25 мин., время от времени встряхивая ее **.

---

* В последующем описании все количества рассчитаны на 100 *г* исходного иодида серебра.

** Если иодид серебра хорошо измельчен и не содержит кусочков, то подобная обработка обеспечивает достаточно полное превращение его в хлорид серебра. Проба на полноту перевода AgJ в AgCl

После этого реакционную смесь растворяют в 330 *мл* дестиллированной воды и охлаждают на льду. Хлорид серебра отфильтровывают и промывают на фильтре дестиллированной водой. Фильтрат (2) сохраняют для извлечения иода. Хлорид серебра, полученный в результате реакции, растворяют в концентрированном водном растворе аммиака и раствор соединяют с предыдущим аммиачным фильтратом (1) *.

Этот раствор обрабатывают избытком 6-процентного раствора гидросульфита натрия **, количественно осаждающего чистое серебро в виде серого порошка [4].

Серебро промывают дестиллированной водой и сушат. Этот метод извлечения серебра из хлорида серебра имеет ряд преимуществ по сравнению с методом восстановления серебра цинком или другими агентами.

В. Извлечение иода

$$5JCl + 6NaOH \longrightarrow 2J_2 + NaJO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$

$$6NaJO_3 + 5Na_2S_2O_4 + 2H_2O \longrightarrow 3J_2 + 6Na_2SO_4 + 4NaHSO_4$$

К фильтрату (2) (см. раздел Б), охлажденному льдом, медленно при перемешивании приливают 20-процентный раствор едкого натра до тех пор, пока раствор не станет слабо щелочным. Затем по каплям прибавляют соляную кислоту до тех пор, пока раствор не станет кислым по лакмусу. Из такого раствора осаждается 80% иода. При добавлении раствора, содержащего точно 12,3 *г* гидросульфита натрия (из расчета на $Na_2S_2O_4$), осаждаются остающиеся 20% иода. Раствор должен иметь

состоит в промывании небольшого количества осадка водой и растворении его в концентрированном растворе аммиака. Если иодид серебра целиком превратился в хлорид, то осадок полностью растворится.

* Остаток, нерастворившийся в концентрированном водном растворе аммиака, снова обрабатывают царской водкой. Аммиачные растворы хлорида серебра перед осаждением из них серебра нельзя хранить слишком долго, так как выделяется осадок, который иногда сильно взрывается.

** В качестве восстановителя можно применять формиат аммония; применение этого реагента значительно облегчает фильтрование и декантацию, так как осадок в этом случае получается более гранулированным [3].

кислую реакцию на лакмус. Нужно избегать избытка едкого натра, иначе часть иода может раствориться. Осажденный иод фильтруют из охлажденного льдом раствора через фильтр из плотной фильтровальной бумаги. Фильтрат пробуют на полноту осаждения иода, добавляя по каплям раствор гидросульфита натрия. Рассчитанное количество гидросульфита может оказаться недостаточным, вероятно, вследствие окислительного действия хлора или хлорноватистой кислоты. Однако не следует брать и избытка гидросульфита натрия во избежание потерь иода вследствие восстановления до растворимого иодида. Иод промывают холодной водой, фильтруют и сушат в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Дальнейшую очистку можно производить возгонкой.

Этим методом можно извлечь серебро и иод из иодида серебра количественно, если не принимать во внимание незначительные потери при переработке.

ЛИТЕРАТУРА

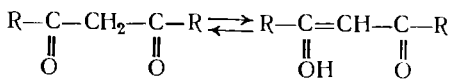
1. *Spies*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **7**, 118 (1935); ам. пат. 2060539, 1936.
2. *Purdie, Pitkeathly*, J. Chem. Soc., **75**, 153 (1899).
3. Неорганические синтезы, сб. 1, Издатинлит, 1951, стр. 8.
4. *Firth, Higson*, J. Soc. Chem. Ind., **42**, 427T (1923).

Глава II

4. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1,3-ДИКЕТОНОВ

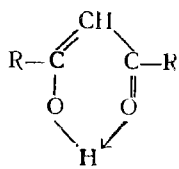
Металлические производные 1,3-дикетонов благодаря своим несколько необычным свойствам [1,2] оказались полезными не только в лабораторной практике, но и нашли применение при разрешении некоторых вопросов теории химического строения. Свойства и поведение металлических производных 1,3-дикетонов наглядно могут быть объяснены координационной теорией Вернера.

Строение 1,3-дикетонов. 1,3-Дикетоны существуют в двух таутомерных формах — кетонной и энольной:



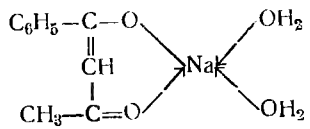
Анализ и измерение спектра поглощения 2,4-пентандиона $CH_3COCH_2COCH_3$ (ацетилацетона) показали [3, 4], что в водном растворе при 25° количество энольной формы составляет 15—20%, а в 95-процентном растворе спирта — 55,7%. Таутомерия дикетонов изучалась также при помощи спектра комбинационного рассеяния света [5], реакций дейтерообмена [6] и полярографических измерений [7].

Энольные формы 2,4-пентандиона и других 1,3-дикетонов имеют, вероятно, циклическое строение, причем водород гидроксила координационно связан с кислородом карбонильной группы:

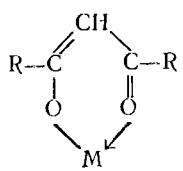


Образование соединений с клешнеобразной связью. Водород гидроксила энольной формы 1,3-дикетона способен

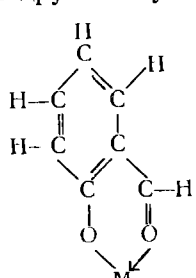
замещаться на металл. Эноляты щелочных металлов ведут себя подобно обычным солям. Например, безводная натриевая соль 1-фенил-1,3-бутандиона обугливается при нагревании без плавления, хорошо растворяется в воде и совершенно не растворяется в толуоле и бензоле, т. е. проявляет свойства, характерные для солей. Однако дигидрат этого соединения

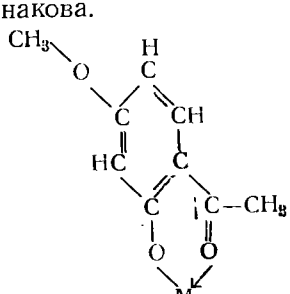


имеет свойства настоящего ковалентного соединения (например, растворяется в толуоле). В большинстве случаев свойства металлических производных 1,3-дикетонов указывают на то, что клешнеобразно замкнутые кольца образуются благодаря значительной координационной силе карбонильного кислорода [8]:



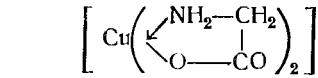
Металлические производные ароматических *о*-оксиальдегидов и *о*-оксифенонов относятся к группе 1,3-дикетонов, так как структура кольца, включающего металл, в том и другом случае одинакова.



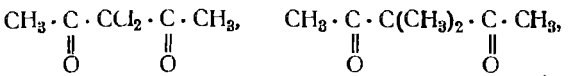


Такого рода металлические производные являются внутрикомплексными соединениями, подобно производ-

ным α-аминокислот:



Для 1,3-дикетонов, как, например,

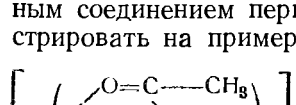


у которых оба атома водорода при центральном углеродном атоме замещены, энолизация невозможна, следовательно металлические производные образоваться не могут.

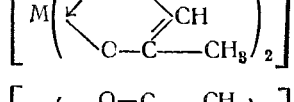
Типы металлических производных 1,3-дикетонов. Металлические производные 1,3-дикетонов можно классифицировать следующим образом:

1. Простые соли. Соединения, содержащие ион 1,3-дикетона, такие, как Na^+, $^-O—C(CH_3)=CH—CO—CH_3$ [9], для которых образование клешнеобразно замкнутого кольца не является основной тенденцией, имеют типичные свойства солей [10].

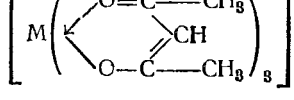
2. Неэлектролиты. Если координационное число (к. ч.) металла в два раза больше, чем его валентность (в.), то циклическое соединение с клешнеобразной связью является неэлектролитом, или внутрикомплексным соединением первого порядка. Это можно проиллюстрировать на примере соединений ацетилацетона:



к. ч. = 4 в. = 2
M = Zn, Cu, Pb, Fe, Co, Ni, Pt, Ca, Ba, Sr, Cd, Hg, Mg, Be, Tl, Mn



к. ч. = 6 в. = 3
M = Al, In, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, редкие земли



к. ч. = 8 в. = 4
M = Zr, Ce, Hf, Th, U, Po(?)

Этот тип соединений является наиболее интересным и наиболее важным из всех производных 1,3-дикетонов.

В качестве примеров неэлектролитов несколько другого типа можно привести [11—15] следующие соединения:

$$BF_2(C_5H_7O_2)$$

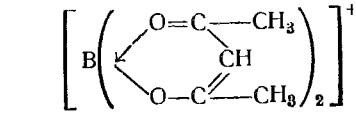
$$(CH_3)_2Au(C_5H_7O_2)$$

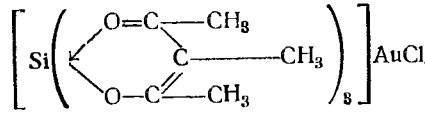
$$(C_3H_7)_2Tl(C_5H_7O_2)$$

$$MO_2(C_5H_7O_2)_2, \quad M{=}U, Mo$$

$$Fe(C_5H_7O_2)_2(NH_3)_2$$

3. Комплексные ионы, содержащие 1,3-дикетоны. *а) Простые типы.* В случае, когда координационное число центрального атома меньше удвоенной валентности, получаются комплексные катионы:





б) Смешанные типы. В комплексном ионе наряду с одним или более 1,3-дикетонами присутствуют и другие адденды:

$$[PtCl_2(C_5H_7O_2)]^-,$$

$$[UO_2(C_5H_7O_2)_3]^-.$$

Приготовление. *1. Действие 1,3-дикетона на металл.* По этому методу готовят соединения ацетилацетона с натрием [16], медью [17] и свинцом [18]:

$$2Na + 2C_5H_8O_2 \longrightarrow 2NaC_5H_7O_2 + H_2.$$

2. Действие 1,3-дикетона на соединения металлов. Реакции этого типа можно проводить различными способами. Применяются главным образом следующие соединения металлов: гидроокиси, окиси и соли слабых кислот (карбонаты и ацетаты). Часто для того, чтобы пред-

отвратить заметное понижение pH раствора во время реакции, в качестве буфера применяют ацетат натрия. Иногда реакция проводится в органических растворителях, таких, как эфир или хлороформ. В этом случае кислота (например, HCl), повидимому, удаляется из раствора сразу же после образования.

3. Действие солей 1,3-дикетонов на соль металла. Этот метод находит широкое применение и обычно дает хорошие выходы.

Свойства. Металлические производные 1,3-дикетонов, а именно неэлектролиты, плавятся при температурах ниже 200°; многие из них не разлагаются при плавлении, а некоторые, например $Al(C_5H_7O_2)_3$ и $Cr(C_5H_7O_2)_3$, перегоняются без разложения при температурах свыше 300°.

Молекулярные веса многих из этих соединений были определены по плотности паров. Упругость пара ацетилацетоната тория [19] равна $3{,}2 \times 10^{-4}$ *мм* при 100°. Относительная устойчивость этих соединений находится в прямой зависимости от процентного содержания энольной формы в чистом соединении [20].

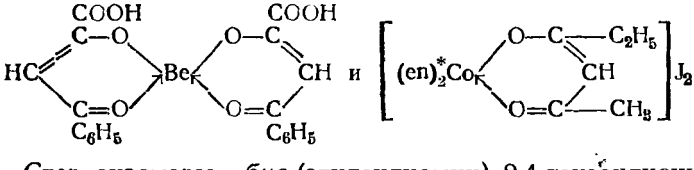
Ниже описаны методики приготовления следующих соединений: ацетилацетоната бериллия (синтез 5), ацетилацетоната алюминия (синтез 9), *бис*-[*трис*-(2,4-пентандион)-титан]-гексахлортитаната (4) (синтез 34), ацетилацетоната циркония (синтез 35) и ацетилацетоната тория (синтез 36).

За некоторыми исключениями, эти соединения очень хорошо растворимы в обычных органических растворителях. С другой стороны, они обычно очень плохо растворимы в воде, не гидролизуются и растворы их не проводят электрический ток. Некоторые из этих соединений разлагаются водой, но большинство — лишь сильными кислотами.

Качественными определениями доказано, что металлические производные 1,3-дикетонов не ионизируются в растворах.

Кроме того, установлено, что карбонильные группы, участвующие в образовании клешнеобразных соединений, не реагируют с такими реактивами, как фенилгидразин.

Доказательством присутствия ковалентных связей является существование стереоизомеров для соединений 1,3-дикетонов, например

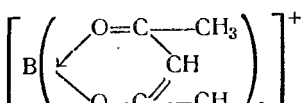


Стереоизомеры *бис*-(этилендиамин)-2,4-гександионкобальтиодида настолько устойчивы, что не рацемизируются даже при выпаривании их водных растворов.

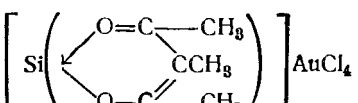
Применение. Применение металлических производных 1,3-дикетонов для разделения веществ химическим способом [1] основано на их летучести и различной растворимости [2]. Кроме того, их применяют в таких трудных случаях разделения, как разделение циркония и гафния и некоторых других редкоземельных металлов. Так как многие металлические производные 1,3-дикетонов разлагаются при сильном нагревании, то желательно получить такой 1,3-дикетон, который давал бы более устойчивые металлические производные. Довольно устойчивые соединения были получены с фторзамещенными ацетилацетона [21]. Обычно замещение водорода фтором в органических молекулах повышает устойчивость и понижает температуру плавления.

Номенклатура. Еще до сих пор не имеется единой номенклатуры для металлических производных 1,3-дикетонов. Эти соединения обычно называют ацетилацетонатами или производными ацетилацетонатов. Можно привести следующие примеры названий соединений согласно этой номенклатуре: ацетилацетонат циркония, бензоилацетилацетонат бериллия, трифторацетилацетонат лантана. По номенклатуре, предложенной Интернациональным союзом химиков [22], названия перечисленных выше соединений меняются на следующие: *тетракис*-(2,4-пентандион)-цирконий, *бис*-(1-фенил-1,3-бутандион)-бериллий и *трис*-(1,1,1-трифтор-2,4-пентадион)-лантан. Другие примеры:

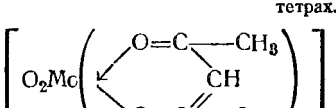
* Символ *en* обозначает этилендиамин $CH_2NH_2CH_2NH_2$. (*Прим. ред.*)



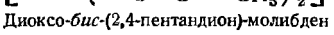
Ион *бис*-(2,4-пентандион)-бора



Трис-(3-метил-2,4-пентандион)-кремний тетрахлораурат (3)



Диоксо-*бис*-(2,4-пентандион)-молибден



Натрий 2,4-пентандионат

ЛИТЕРАТУРА

1. *Morgan, Drew,* J. Chem. Soc., **117**, 1456 (1920).
2. *Urbain,* Ann. chim. phys.. **19**, 184 (1900).
3. *Grossman, Z.* physik. Chem., **109**, 305 (1924).
4. *Acly, French,* J. Am. Chem. Soc., **49**, 847 (1927).
5. *Tarchyaski,* Sci. Papers Ins. Chem. Research (Tokyo), **23**, 16 (1933).
6. *Klar,* Z. physik. Chem., **B 26**, 335 (1934).
7. *Samerano, Chisini,* Gazz. chim. ital., **66**, 504 (1936).
8. *Diehl,* Chem. Rev., **21**, 39 (1937).
9. *Morgan, Moss,* J. Chem. Soc., **105**, 189 (1914).
10. *White,* J. Chem. Soc. **1928**, 1413.
11. *Morgan, Turnstall,* J. Chem. Soc., **125**, 1963 (1924).
12. *Funk,* Ber., **67B**, 1801 (1934).
13. *Jantsch,* J. prakt. Chem., **115**, 7 (1927).
14. *Brain, Gibson,* J. Chem. Soc., **1939**, 762.
15. *Hager,* Z. anorg. allgem. Chem., **162**, 82 (1927).
16. *Combes,* Ann. chim. phys., [6], **12**, 245 (1887).
17. *Ciocca,* Gazz. chim. ital., **67**, 316 (1937).
18. *Menzies,* J. Chem. Soc.. **1934**, 1755.
19. *Young, Goodman, Kovitz,* J. Am. Chem. Soc., **61**, 876 (1939).
20. *Moore, Young,* J. Chem. Soc., **1932**, 2694.
21. *Staniforth,* диссертация, Ohio, 1943.
22. *Fernelius, Larsen, Marchi, Rollinson,* в печати.

5. АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ БЕРИЛЛИЯ

[*Бис*-(2,4-пентандион)-бериллий]

$$BeCl_2 + 2C_5H_8O_2 + 2NH_3 \longrightarrow Be(C_5H_7O_2)_2 + 2NH_4Cl$$

Ацетилацетонат бериллия был приготовлен впервые из ацетата бериллия и ацетилацетона [1]. Позднее его получали из ацетилацетона и основного карбоната

бериллия [2,3] или гидроокиси бериллия [4]. Бильц [5] синтезировал соединение из ацетилацетоната аммония и хлористого бериллия.

Ацетилацетонат бериллия хорошо растворим в органических растворителях и плохо растворим в воде; это позволяет легко получать его в чистом виде.

МЕТОДИКА

Хлористый бериллий готовят постепенным прибавлением 6н. HCl к 3 *г* основного углекислого бериллия, суспендированного в 45 *мл* воды до тех пор, пока раствор не станет слегка кислым (требуется приблизительно 20 *мл* кислоты). Для ускорения растворения суспензию нагревают и встряхивают. К свежеперегнанному ацетилацетону (10 *г*), суспендированному в 45 *мл* воды, по каплям из бюретки прибавляют при встряхивании 6 н. раствор аммиака до полного растворения ацетилацетона. Раствор фильтруют для отделения от незначительных количеств нерастворившихся веществ и прибавляют при встряхивании к раствору хлористого бериллия. Реакционная смесь должна быть почти нейтральной по лакмусу. Выделившийся ацетилацетонат бериллия фильтруют с отсасыванием, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 7 *г* (70%). Сырой продукт можно очистить растворением в минимальном количестве бензола, фильтрованием (для удаления нерастворяющихся в бензоле веществ) и осаждением ацетилацетоната постепенным прибавлением при встряхивании петролейного эфира. Осадок промывают петролейным эфиром. Соединение, приготовленное этим методом, представляет собой мелкие белые кристаллы. Бесцветные кристаллы получаются кристаллизацией из петролейного эфира или бензола.

Сырой ацетилацетонат бериллия очищают возгонкой, для чего удобна следующая методика. Один конец трубки из стекла пирекс (диаметр 18 *мм*, длина 30 *см*) соединяют с небольшой трубкой, которую можно присоединять к высоковакуумному насосу. Другой конец трубки закрывают тампоном из стеклянной ваты, который продвигают на 10 *см* от конца трубки. Рядом с ва-

той помещают сырой ацетилацетонат бериллия, очищают стенки трубки и запаивают открытый конец. Трубку закрепляют вертикально, соединяют с высоковакуумным насосом и, после того как остаточное давление достигнет 0,1 *мм*, обогревают паром (100°) нижнюю часть трубки, включая то место, где находится стеклянная вата. Для обогрева применяется сосуд с корковой пробкой и обратным холодильником. Если сублимат загрязнен небольшим количеством маслянистого вещества, последнее можно извлечь способом, описанным в первом методе очистки.

СВОЙСТВА

Ацетилацетонат бериллия обладает следующими физическими свойствами: т. пл. 108,5—109°; т. кип. 270°; d_4^{20} 1,168; кристаллы моноклинной системы [3]. В вакууме (0,1 *мм*) медленно возгоняется при 80° и быстро — при 100°. Он почти нерастворим в холодной воде, но разлагается горячей водой, кислотами и щелочами. Хорошо растворяется в некоторых органических растворителях (спирт, эфир, бензол, сероуглерод [4]). Плохо растворим в петролейном эфире. Ацетилацетонат бериллия дает продукты присоединения с аммиаком [5] и сернистым ангидридом [6]. О строении ацетилацетоната см. [7—10] *.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Combes*, Compt. rend., **119**, 1222 (1894).
2. *Parsons*, J. Am. Chem. Soc., **26**, 732 (1904).
3. *Jaeger*, Rec. trav. chim., **33**, 394 (1914).
4. *Parsons*, Z. anorg. allgem. Chem., **40**, 412 (1904).
5. *Biltz*, Z. anorg. allgem. chem., **82**, 439 (1913).
6. *Booth, Smilly*, J. phys. Chem., **37**, 171 (1933).
7. *Sidgwick*, The Electronic Theory of Valency, New York, 1929, p. 120.
8. *Morgan, Moss*, J. Chem. Soc., **105**, 189 (1914).
9. *Smith, Angus*, Proc. Roy. Soc., **A137**, 372 (1932).
10. *Sugden*, J. Chem. Soc., **1929**, 318; The Parachor and Valency, New York, 1930, pp. 143—145.
11. *Booth, Pierce*, J. Phys. Chem., **37**, 59 (1933).

* Бериллиевые производные бензоилацетоната дибензоилметана и ацетоуксусного эфира могут быть приготовлены аналогичным способом [11].

6. БРОМАТ БАРИЯ

$$2KBrO_3 + BaCl_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O + 2KCl + H_2O$$

Бромат бария применяется для приготовления броматов других элементов, в частности, броматов иттриевой группы редкоземельных элементов (см. синтез 17). Практика показала, что для работы лучше брать свежеприготовленный бромат бария. Его готовят сливанием горячих насыщенных растворов хлорида бария и бромата калия. Бромат бария получается в виде мелкого кристаллического порошка.

МЕТОДИКА

345,7 *г* * бромата калия растворяют в 700 *мл* воды, нагретой до кипения, и прибавляют горячий раствор 253 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 400 *мл* воды. Полученную смесь ставят охлаждаться, раствор сливают с кристаллов и последние промывают несколько раз порциями холодной воды по 100 *мл*. Выход около 410 *г*. Приготовленный этим способом продукт достаточно чист для большинства синтезов, но, в случае необходимости, его можно несколько раз перекристаллизовать из горячей воды.

СВОЙСТВА

Бромат бария, $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$, — устойчивое бесцветное кристаллическое вещество, которое можно обезводить без разложения. Его растворимость в холодной воде меньше 1 *г*, а в горячей воде около 7 *г* в 100 *мл*. Он нерастворим в большинстве органических растворителей. При долгом стоянии начинает слегка пахнуть бромом.

---

* Не рекомендуется проводить реакцию с количествами, большими, чем указанные в методике, так как бромат калия обладает относительно небольшой растворимостью и придется работать со слишком большими объемами раствора.

Глава III

7. ПОРИСТАЯ ОКИСЬ БОРА

$$2H_3BO_3 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O$$

Окись бора, приготовленная плавлением борной кислоты, представляет собой твердую плотную массу, измельчающуюся с большим трудом. Пористый безводный окисел можно приготовить осторожным нагреванием кристаллической борной кислоты в вакууме [1]. Получающийся продукт может быть легко измельчен.

МЕТОДИКА

Кристаллическую борную кислоту помещают в небольшой сосуд над пятиокисью фосфора и целиком дегидратируют в вакууме при 200°. Для обезвоживания можно применять водоструйный насос, но лучше создать большее разрежение. Важно, чтобы температура медленно поднималась до 200°; при быстром повышении температуры масса затвердевает, что мешает дальнейшему удалению влаги.

Для 3 *г* борной кислоты достаточно нагревания в течение 1 часа *; для бо́льших количеств время нагревания при 200° соответственно увеличивается.

---

* Борную кислоту можно дегидратировать в токе сухого воздуха, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 200°. Воздух, высушенный над серной кислотой, идет через ловушку, затем через пятиокись фосфора или через пористую окись бария и проходит над борной кислотой, помещенной в лодочку, находящуюся в трубке для сжигания; последняя нагревается трубчатой электрической печью до 200°. Выходной конец трубки для сжигания через осушительные трубки, наполненные фосфорным ангидридом или окисью бария, и ловушку соединен с водоструйным насосом. Скорость пропускания воздуха устанавливают таким образом, чтобы пузырек проходил через H_2SO_4 примерно через 5—10 сек. Скорость тока воздуха можно регулировать краном, помещенным перед входным отверстием трубки для сжигания.

СВОЙСТВА

Окись бора, полученная этим способом из чистой кристаллической борной кислоты, представляет собой белоснежное, пористое, слегка спекшееся вещество. Его можно легко измельчить, но это нужно делать в отсутствие атмосферной влаги. Измельченный материал весьма реакционноспособен и при смачивании водой выделяет тепло, причем шипит подобно фосфорному ангидриду.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tiede, Ragoss,* Ber., **56**, 656, (1923).

8. ТЕТРАФТОРОБОРАТ АММОНИЯ

$$2NH_4HF_2 + H_3BO_3 \longrightarrow NH_4BF_4 + 3H_2O + NH_3$$

Тетрафтороборат аммония часто применяется для приготовления трехфтористого бора [1]. Чистый фторобораг чаще всего получают методом, описанным ниже. Методика А пригодна для приготовления малых количеств, методика Б — для получения больших количеств.

МЕТОДИКА

А. Реакция в водных растворах

К 100 *мл* воды, находящейся в платиновой чашке или в чашке из пластмассы, прибавляют 33 *г* кислого фтористого аммония* и 13 *г* борной кислоты. Смесь перемешивают платиновой или пластмассовой палочкой. При этом борная кислота медленно растворяется. Слегка мутная реакционная смесь при упаривании на водяной или паровой бане становится совершенно прозрачной. При охлаждении раствора образуются длинные игольчатые бесцветные кристаллы. Кристаллы фильтруют и сушат. Выход целиком зависит от полноты упаривания раствора.

* Продажный NH_4HF_2 обычно содержит свинец, фторосиликат и ионы SO_4^{--}, но от этих примесей можно легко освободиться в ходе синтеза.

Б. Реакция в расплаве

В железной чашке смешивают 93 *г* NH_4HF_2 и 40 *г* борной кислоты и нагревают.

Реакция протекает быстро с выделением водяного пара и аммиака и образованием гомогенного расплава. После охлаждения кристаллическую массу измельчают, растворяют приблизительно в 100 *мл* горячей воды и оставляют для кристаллизации. Кристаллы фильтруют и сушат. Еще некоторое количество кристаллов несколько меньшей степени чистоты можно получить упариванием фильтрата. Выход зависит только от числа порций кристаллов, извлеченных из фильтрата, и может быть почти количественным.

СВОЙСТВА

Тетрафтороборат аммония — прозрачное кристаллическое вещество, возгоняющееся при сильном нагревании. Его растворимость в 100 *мл* воды при 16° — 25 *г*, при 100° — 97 *г*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганические синтезы, сб. I, Издатинлит, 1951, стр. 25.

9. АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ АЛЮМИНИЯ

[*Трис*-(2,4-пентандион)-алюминий]

$$Al^{+++} + 3C_5H_8O_2 + 3NH_3 \longrightarrow Al(C_5H_7O_2)_3 + 3NH_4^+$$

Ацетилацетонат алюминия был впервые приготовлен Комбом [1—3] при обработке соляной кислотой смеси гидроокиси алюминия и ацетилацетона. Гач [4] получил это соединение действием амальгамы алюминия на ацетилацетон, а Урбен и Дебирн [5] исходили из безводного хлористого алюминия и ацетилацетона. Рекомендуемая методика была предложена Бильцем [6].

МЕТОДИКА

К 6 *г* свежеперегнанного ацетилацетона, суспендированного в 40 *мл* воды, при перемешивании добавляют по

каплям 6 н. раствор аммиака до полного растворения. Полученный раствор прибавляют к раствору 6 *г* $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ в 60 *мл* воды. Смесь этих двух растворов должна быть нейтральной по лакмусу. Ацетилацетонат алюминия быстро осаждается с почти теоретическим выходом. Осадок фильтруют, промывают водой и сушат на воздухе. В случаях, когда требуется особенно чистый препарат, его очищают. Возгонку проводят при остаточном давлении 1 *мм* или ниже (см. синтез 5) и температуре 156° (пары кипящего бромбензола). Сублимат растворяют в минимальном количестве бензола и затем чистый ацетилацетонат осаждают прибавлением петролейного эфира. После фильтрования осадка на воронке Бюхнера его промывают петролейным эфиром и сушат на воздухе. Выход 4,2 *г* (81%).

СВОЙСТВА

Ацетилацетонат алюминия (т. пл. 194,6°, т. кип. 314—315,6°) нерастворим в воде, но растворим в органических растворителях. Он является мономолекулярным как в растворе сероуглерода, так и в паровой фазе [7]. Соединение реагирует со щелочами, кислотами и водой при нагревании. Кристаллическая структура его изучалась Саркаром [8], электрическая поляризация — Сатгоном и его сотрудниками [9, 10]. В вакууме при 1 *мм* и температуре 100° возгоняется очень медленно, но при 156° — быстро.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Combes,* Compt. rend., **105**, 870 (1887).
2. *Combes,* Compt. rend., **108**, 406 (1889).
3. *Combes,* Bull. soc. chim., [3], **1**, 345 (1889).
4. *Gach,* Monatsh., **21**, 99 (1900).
5. *Urbain, Debierne,* Compt. rend., **129**, 302 (1899).
6. *Biltz,* Ann., **331**, 348 (1904).
7. *Friend,* A Text-book of Inorganic Chemistry, v. 4, p. 92, Philadelphia. 1921.
8. *Sarkar,* Phil. Mag., [7], 2, 1153 (1926).
9. *Finn, Hampson, Sutton,* J. Chem. Soc., **1938**, 1254.
10. *Coop, Sutton,* J. Chem. Soc., **1938**, 1269.

10. ГЕКСАГИДРАТ ПЕРХЛОРАТА ГАЛЛИЯ (3)

$$Ga + HClO_4 \cdot aq \longrightarrow [Ga(H_2O)_6](ClO_4)_3 + Cl_2 \text{ (и т. д.)}$$

Галлий исключительно пассивен и очень медленно растворяется в концентрированных кислотах, таких, как HCl, H_3PO_4, HNO_3, H_2SO_4 и царская водка [1, 2]. С другой стороны, он очень легко растворим * при кипячении в хлорной кислоте с постоянной точкой кипения (72-процентной), и при охлаждении раствора почти количественно осаждается шестиводный перхлорат галлия [4].

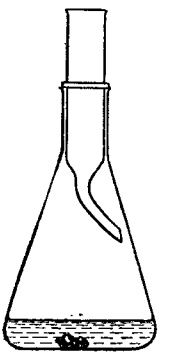


Рис. 1. Прибор для растворения галлия в хлорной кислоте.

Благодаря легкости получения эта соль может служить исходным материалом для синтеза других соединений галлия. Кроме того, как было показано Виллардом и Фоггом [5, 6], металлический галлий можно получить электролизом водного раствора перхлората галлия, приготовленного из гидроокиси галлия.

МЕТОДИКА

В коническую колбу емкостью 250 *мл* с насадкой (см. рис. 1) [7], помещают 10 *г* чистого галлия ** и приливают избыток 72-процентной хлорной кислоты. Если объем взятой кислоты больше 150 *мл*, то продукт легко растворяется при кипении смеси, причем исчезают последние небольшие шарики металла. Если взять значительно меньшее количество кислоты, то перхлорат галлия осаждается во время реакции. Появление осадка,

* Галлий еще более энергично растворяется в смеси $^2/_3$ (по объему) серной кислоты (98-процентной) и $^1/_3$ хлорной кислоты (72-процентной) [3], но продукт не растворяется в горячей смеси кислот [4]. Хлорную кислоту можно полностью удалить нагреванием до появления паров серного ангидрида. Полученный таким образом сернокислый галлий растворяется в воде с образованием раствора, содержащего избыток серной кислоты.

** Для извлечения галлия из колбы его смачивают разбавленной соляной кислотой, после чего его легко собрать в один шар стеклянной палочкой [1].

однако, не влияет на течение реакции. Нагревание продолжают до тех пор, пока весь галлий не прореагирует, а из колбы не начнут возгоняться характерные пары постоянно кипящей хлорной кислоты. Вся операция занимает не больше часа. Как только колба охладится немного ниже температуры кипения смеси (200°), начинают выделяться кристаллы шестиводного перхлората галлия. После охлаждения смеси до комнатной температуры продукт фильтруют с отсасыванием через фильтр из пористого стекла и отжимают досуха на фильтре фарфоровым шпателем.

(Внимание! Влажные кристаллы нельзя сохранять в контакте с органическими веществами, например с фильтровальной бумагой или роговым шпателем: хлорная кислота (сильный окислитель), находящаяся во влажных кристаллах, может сконцентрироваться (более чем до 72%) вследствие удаления воды на образование $Ga(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$.)

Избыток кислоты можно удалить из кристаллов нагреванием в вакууме при 125°. Если нет специального прибора, лодочку с веществом можно поместить в стеклянную пробирку достаточной длины, которая может быть эвакуирована через стеклянную соединительную трубку, вставленную в резиновую пробку *. Закрытый конец пробирки можно нагревать в электрической печи, снабженной автоматическим регулятором температуры. Трубка должна быть достаточной длины (61 *см*), чтобы выделяющаяся хлорная кислота могла сконденсироваться, не достигнув резиновой пробки. Кроме того, необходимо сделать расширение, в которое будет собираться конденсат. Шестиводный перхлорат галлия после нагревания в описанных выше условиях представляет собой сухой, легко улетучивающийся порошок.

140 *мл* фильтрата содержит около 0,2 *г* Ga; выход шестиводного перхлората галлия — 60 *г* (88%).

---

* Хлорная кислота, выделяющаяся из продукта, не разрушает резиновой пробки при комнатной температуре. Для защиты насоса от коррозии рекомендуется применять поглотительные трубки с NaOH или BaO.

СВОЙСТВА

Шестиводный перхлорат галлия представляет собой сухой, очень легко расплывающийся на воздухе кристаллический порошок, исключительно хорошо растворяющийся в воде, спирте и ледяной уксусной кислоте. Крупные кристаллы октаэдрической формы можно приготовить выпариванием водного раствора перхлората, содержащего значительный избыток хлорной кислоты, над концентрированной серной кислотой в вакуум-эксикаторе. Если раствор не содержит свободной кислоты, то получаются большие расплывающиеся моноклинные кристаллы, содержащие $9^1/_2$ молекул воды. При атмосферном давлении гексагидраты разлагаются при 175°, а в вакууме — при 155°, давая газообразные продукты и основной перхлорат галлия неопределенного состава. При еще более высоких температурах он превращается в нерастворимую форму окиси галлия. При нагревании выше 80° $9^1/_2$-водная соль превращается в шестиводную.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sebba, Pugh,* J. Chem. Soc., **1937**, 1373.
2. *Gmelin,* Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl. № **36**, S. 42—45, Berlin, 1936.
3. *Smith,* Mixed Perchloric, Sulfuric and Phosphoric Acids and Their Application in Analysis, 1935.
4. *Foster,* J. Am. Chem. Soc., **61**, 3122 (1939).
5. *Fogg,* Trans. Electrochem. Soc., **66**, 107 (1934).
6. *Willard, Fogg,* J. Am. Chem. Soc., **59**, 1197 (1937).
7. *Smith, Getz,* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **9**, 378 (1937).

11. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ [1—4]

Термин «редкие земли» долгое время относился к окислам металлов с атомными номерами от 57 до 71 (от лантана до лютеция). Иттрий почти всегда включают в число редкоземельных элементов ($Z = 39$), так как он обладает химическими свойствами, типичными для этой группы. Скандий всегда, а актиний часто также относят к этой группе элементов, так как их химические свойства близки к свойствам редкоземельных металлов. Когда

хотят выделить группу элементов с атомными номерами от 58 до 71 из среды других редкоземельных элементов, то обычно употребляют термин «лантаниды». Неверным является включение в число редкоземельных элементов тех элементов, окислы которых часто встречаются в редкоземельных минералах, то есть тория, циркония, колумбия и урана.

В буквальном смысле термин «земля» означает окисел, а «редкая земля» — окисел особой группы элементов. Следовательно, когда говорят о солях этой группы элементов, то имеют в виду соли редкоземельных металлов. Однако допустимо говорить «редкоземельные соли», «редкоземельные ионы» и т. д. В дальнейшем мы будем пользоваться этими терминами.

Электронные конфигурации. Почти все физические и химические свойства редкоземельных элементов находят логическое объяснение в строении их электронных конфигураций. Скандий, иттрий, лантан и актиний — первые члены соответственно первого, второго, третьего и четвертого *переходных рядов* элементов. Другими словами, для каждого из этих элементов характерно начало внутренней надстройки, при которой устойчивая восьмиэлек-

Элемент	Z	Квантовые группы					
		1	2	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*
Ca	20	2	8	2	6		2
Sc	21	2	8	2	6	1	2
Ti	22	2	8	2	6	2	2
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
Co	27	2	8	2	6	7	2
Ni	28	2	8	2	6	8	2
	29	2	8	2	6	10	1
	30	2	8	2	6	10	2

тронная оболочка превращается в оболочку, состоящую из 18 электронов. Это положение иллюстрируется для первого переходного ряда следующей таблицей. (См. табл. на стр. 32.)

Лантан отличается от других членов группы А не только обычным *переходным рядом*, но и внутренним *переходным рядом*, где предшествующая группа из 18 электронов увеличивается до 32:

Элемент	Z	Квантовые группы										
		1	2	3	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	6*s*
Ba	56	2	8	18	2	6	10		2	6		2
La	57	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2
Ce	58	2	8	18	2	6	10	2	2	6		2
Pr	59	2	8	18	2	6	10	3	2	6		2
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Gd	64	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1	2
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Tu	69	2	8	18	2	6	10	13	2	6		2
Yb	70	2	8	18	2	6	10	14	2	6		2
Lu	71	2	8	18	2	6	10	14	2	6	1	2
Hf	72	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2	2
Ta	73	2	8	18	2	6	10	14	2	6	3	2
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Pt	78	2	8	18	2	6	10	14	2	6	9	1
Au	79	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	1
Hg	80	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2

Из таблицы видно, что в то время как лантан и лютеций являются обычными переходными элементами, элементы от церия до иттербия являются внутренними переходными элементами.

Физические свойства. Внутренние переходные элементы, как все обычные переходные элементы, являются парамагнитными и образуют окрашенные ионы. Спектр поглощения окрашенных редкоземельных ионов состоит не из широких, а из узких полос. Это объясняется тем, что электронные переходы, вызывающие окраску редкоземельных ионов, происходят глубоко внутри атома и линии поглощения не расширяются под воздействием электронных полей соседних ионов. Далее, постепенное заполнение внутренней электронной оболочки ведет к подчинению электронов заряду ядра, равномерно увеличивающемуся с увеличением атомного номера. Это приводит к постепенному уменьшению атомных объемов (или ионного радиуса) элементов («лантанидное сжатие»).

Химические свойства. Редкоземельные элементы — активные металлы, для которых характерной является валентность, равная трем. Редкоземельные ионы (3) отличаются замечательным подобием свойств благодаря тому, что разница между ними (в общем) вызывается не внешними (валентными) электронами. Однако вследствие лантанидного сжатия имеются небольшие и закономерные изменения от лантана к лютецию. Эти различия проявляются в основности гидроокисей, растворимости различных соединений и т. д.

Некоторые редкоземельные элементы проявляют валентность, отличную от трех. Четырехвалентный церий во всех своих соединениях весьма напоминает торий. Другие редкоземельные элементы (Pr, Tb и, возможно, Nd) проявляют валентность, равную четырем, только в окислах. Некоторые другие редкоземельные элементы (Eu, Yb и с трудом Sm) могут быть восстановлены до двухвалентных (синтез 19). В двухвалентном состоянии они похожи на барий и стронций.

Одним из характерных химических свойств этой группы, имеющим значение в анализе и при отделении, является полнота осаждения водных оксалатов в кислой среде. При прокаливании оксалатов при 900° получаются окислы; исключение составляет лишь оксалат церия (3), который при прокаливании дает двуокись.

Окислы $(R.E.)_2O_3$ хорошо растворяются в кислотах при условии, если они прокалены не при высокой темпе-

СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Ат. номер	Радиус R. E.$^{+++}$ в кристаллах	Численное значение эффективных магнетонов Бора для R. E.$^{+++}$	Цвета R. E. $^{+++}$	Граммы на каждую тонну земной коры [5]
Sc	21	0,83	0,00	Бесцв.	5
Y	39	1,06	0,00	Бесцв.	28,1
La	57	1,22	0,00	Бесцв.	18,3
Ce	58	1,18	2,56	Бесцв.	46,1
Pr	59	1,16	3,62	Желто-зел.	5,53
Nd	60	1,15	3,68	Красно-фиол.	23,9
Il	61	—	—	—	—
Sm	62	1,13	1,56—1,65	Св. желт.	6,47
Eu	63	1,13	3,40—3,51	Св. роз.	1,06
Gd	64	1.11	7,94	Бесцв.	6,36
Tb	65	1,09	9,7	Св. роз.	0,91
Dy	66	1,07	10,6	Св. желт.	4,47
Ho	67	1,05	10,6	Желт.	1,15
Er	68	1,04	9,6	Розовый	2,47
Tu	69	1,04	7,6	Св. зелен.	0,20
Yb	70	1,00	4,5	Бесцв.	2,66
Lu	71	0,99	0,00	Бесцв.	0,75

ратуре; в последнем случае они растворяются медленнее. Однако окись церия (4) растворяется в кислотах исключительно медленно. Ее можно превратить в безводный сульфат нагреванием с концентрированной серной кислотой или восстановить до церия (3) и действием перекиси водорода или иодидов щелочных металлов в кислой среде перевести в растворимую форму.

Фториды очень плохо растворяются в воде и количественно осаждаются из слабо кислого раствора действием фтористоводородной кислоты. Фториды можно разложить выпариванием с серной кислотой.

Галогениды и нитраты редкоземельных элементов и иттрия очень хорошо растворяются в воде. Их различные гидраты можно получить выпариванием растворов до начала кристаллизации при охлаждении. Нитраты при прокаливании разлагаются до окислов, но водные хлориды при прокаливании плавятся и гидролизуются, переходя в основные хлориды (например, LaOCl). Безвод-

ные хлориды обычно готовят осторожным нагреванием водных хлоридов с избытком хлористого аммония [6].

Растворы сульфатов редкоземельных элементов готовят растворением окисей или гидроокисей в серной кислоте. Из раствора в зависимости от температуры кристаллизации можно получить кристаллы, содержащие 8 или 9 молекул воды и образующиеся при температурах выше 20—40°. Растворимость сульфатов в воде составляет 50—100 *г/л* и уменьшается с повышением температуры. Безводные сульфаты можно получить осторожным нагреванием водных солей с концентрированной серной кислотой с последующим удалением избытка кислоты. Сульфаты можно прокалить до окислов, но для окончания реакции требуется высокая температура.

Броматы довольно хорошо растворимы, но их растворимость зависит от температуры, благодаря чему они играют исключительную роль в процессах дробной кристаллизации. Их можно приготовить растворением гидроокисей в бромноватой кислоте или двойным разложением сульфатов броматом бария (см. синтез 17).

Некоторые двойные соли имеют большое значение в химии редкоземельных элементов. При добавлении твердого сульфата натрия или калия к растворам, содержащим ионы редкоземельных элементов, образуются двойные сульфаты * общей формулы $Na_2SO_4(R.E.)_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ **. Редкоземельные элементы удобно делить на цериевую и иттриевую подгруппы, в зависимости от растворимости их двойных сульфатов (двойные сульфаты цериевой подгруппы обладают меньшей растворимостью). Двойные нитраты редкоземельных элементов с двухва-

* В избытке сульфата натрия или калия трудно растворимые двойные сульфаты образуются с элементами так называемой цериевой подгруппы (La—Eu). Следующие за ними элементы иттриевой подгруппы в этих условиях дают растворимые комплексные соединения общей формулы $Na_3[R.E.(SO_4)_3]$. Гадолиний в этом случае оказывается в составе обеих подгрупп. Именно в этом и заключается механизм деления редкоземельных элементов на подгруппы в избытке сульфатов или карбонатов щелочных металлов. (*Иост* и др., Редкоземельные элементы и их соединения. Вступительная статья Д. И. Рябчикова, Издатинлит, М., 1949.) (*Прим. ред.*)

** Символ R.E. обозначает редкоземельный элемент, символы C.E. и J.E. обозначают элементы подгрупп церия и иттрия, соответственно. (*Прим. ред.*)

лентными элементами $2(R.E.)(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ применяются для предварительной кристаллизации цериевой группы. Двойные аммониевые нитраты $(R.E.)(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ применяются для разделения смеси празеодима и лантана.

Распространение. Геохимическое изучение редкоземельных элементов показало, что эти элементы обычно присутствуют в конечных процессах кристаллизации магмы. Поэтому они находятся в пегматитовых жилах наряду с другими мало распространенными элементами, которые были также слишком разбавленными в основных процессах магматической кристаллизации, чтобы образовать самостоятельные минералы. Следовательно, редкоземельные минералы находятся в тех местах, где происходит значительное выветривание гранитных или сиенитовых пород или продуктов их метаморфоза, кристаллизующихся на большой глубине. Среди наиболее важных типов подобных пород, содержащих редкоземельные минералы, нужно отметить кремневые пегматиты (гранит) южной Норвегии, Швеции, Бразилии, Мадагаскара, Северной Карелии и Кольского полуострова, Техаса и Колорадо; гнейсовые граниты и пески, получившиеся из них, на Цейлоне, в Индии, Бразилии и Каролине; и щелочные пегматиты Норвегии, Кольского полуострова, Ловозерской тундры, Урала и Гренландии.

Наиболее важные редкоземельные минералы перечислены в таблице, где Ce и Y выступают как представители соответственно цериевой и иттриевой подгрупп.

Монацит	$CePO_4$	Самарскит	$(Fe, Ca, UO_2)_3Y_2 \cdot (Nb, Ta)_6O_{21}$
Ксенотим	YPO_4		
Гадолинит	$Fe^{II}e_2Y_2Si_2O_{10}$	Фергусонит	$Y(Nb, Ta)O_4$
Церит	$H_3(Ca, Fe)Ce_3Si_3O_{13}$	Таленит	$Y_2Si_2O_7$
Алланит	$4(Ca, Fe)O \cdot 3(Al, Fe, Ce)_2 \cdot O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$	Колумбит	$(Fe, Mn) \cdot [(Nb, Ta)O_3]_2$
		Тортвейтит	$(Sc, Yb)_2Si_2O_7$
Иттрофлюорит	$x\,CaF_2 \cdot y\,YF_3$	Эвксенит	$Y(NbO_3)_3 \cdot Y_2(TiO_3)_3$
		Ловчоррит	$(Ce, Y)_4(TiO_3)_6 \cdot 20CaSiO_3 \cdot 10 - 11NaF$
Иттротитанит	$CaTiSiO_5 \cdot (Y, Al, Fe)_2SiO_5$		
Апатит	$x\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot y\,CaF_2$		
Флуоцерит	$(Ca, Ce)_3OF_4 \cdot OH$		

Извлечение. Извлечение редкоземельных элементов из минералов и отделение их от других элементов, вместе с которыми они обычно встречаются, не сложно; но в большинстве случаев этот процесс требует сосудов большого размера. Вообще, такие силикаты, как алланит, церит и гадолинит, разлагаются при обработке измельченного минерала горячей концентрированной азотной или соляной кислотой (синтез 13). Монацит, ксенотим и иттрофлуорит легко разлагаются концентрированной серной кислотой (синтез 12); первые два минерала требуют сильного нагревания, а последний энергично реагирует уже с теплой кислотой. Ниобиотанталаты, титаноколумбаты и титаносиликаты сплавляют в глиняных тиглях с бисульфатом натрия или калия, и расплав после охлаждения экстрагируют холодной водой. Вся масса редкоземельных металлов оказывается в кислом растворе, полученном при описанной выше обработке минералов, при условии, если обработка кислотой или плавление прошли успешно. Значительная часть ниобия, тантала, и вольфрама и небольшая часть титана окажутся в нерастворимом остатке после обработки водой плава, состоящего из кислых сульфатов. Первые три из перечисленных элементов присутствуют только в очень незначительном количестве в фосфатных, фторофосфатных и кремневых минералах и удаляются в виде ангидридов кислот, нерастворимых в кислых растворах.

Удаление ниобиотанталатов, титаноколумбатов и титаносиликатов можно также начать обработкой минерала фтористоводородной кислотой. Эта методика имеет то преимущество, что ниобий, тантал, уран (4), скандий, титан, цирконий и гафний растворяются *, а кремний улетучивается в виде четырехфтористого кремния; редкоземельные элементы остаются в форме трудно растворимых фторидов. Затем остаток нагревают с кон-

---

* Растворение этих элементов происходит вследствие того, что они образуют комплексные соединения с плавиковой кислотой. Скандий, например, образует соединение $H_3[ScF_6]$, гафний — $H_4[HfF_8]$. В этих условиях редкоземельные элементы образуют трудно растворимые фториды состава $R.E.F_3$. (*Прим. ред.*)

центрированной серной кислотой для удаления фтористого водорода и окисления урана (4); торий осаждают в виде фосфата (см. синтез 12), а редкоземельные элементы выделяют в виде оксалатов.

Оксалаты тория и скандия также очень трудно растворяются в тех условиях, в которых производят осаждение редкоземельных элементов щавелевой кислотой. Однако, если для осаждения брать избыток оксалата аммония, то оксалаты тория и скандия остаются в растворе. Вероятно, что при действии этого реагента наименее основные (Yb, Lu) из редкоземельных элементов также останутся неосажденными *.

Торий и церий (4) можно извлечь из кислого раствора, осаждая их иодатом калия.

Разделение. Методы разделения смеси редкоземельных элементов на индивидуальные элементы весьма разнообразны по своему характеру. Прежде всего следует разделить редкоземельные элементы на цериевую и иттриевую подгруппы. Это разделение чаще всего осуществляют, осаждая цериевые земли в виде двойных сульфатов (см. синтез 13). Фракционные методы выделения отдельных редкоземельных элементов следующие: 1) дробная кристаллизация (двойные нитраты с магнием (см. синтез 15), марганцем или аммонием для цериевой подгруппы и броматы — для иттриевой подгруппы); 2) дробное осаждение; 3) дробное разложение; 4) избирательная адсорбция (или ионный обмен) [7].

Элементы, обладающие валентностью, отличной от трех, можно выделять, пользуясь тем, что соединения, содержащие элемент с высшей или низшей валентностью, резко отличаются по свойствам. Для этой цели давно уже используется способность церия переходить в четырехвалентное состояние (см. синтез 14). Празеодим и тербий можно легко отделить благодаря тому, что они образуют высшие окислы при плавлении нитратов,

---

* В избытке оксалата аммония не только скандий и торий, но в значительной части и элементы иттриевой подгруппы окажутся в растворе, так как они все при этих условиях образуют легко растворимые комплексные соединения общего состава $(NH_4)_3[Me(C_2O_4)_3]$. (*Прим. ред.*)

которые не растворяются при последующей обработке охлажденного расплава разбавленными невосстанавливающими кислотами. С другой стороны, европий и иттербий можно восстановить и отделить в виде трудно растворимых сульфатов. Так как ион самария (2) разлагает воду с выделением водорода, то в этом случае разделение невозможно. Европий и иттербий могут быть выделены в виде амальгам в водном растворе (см. синтез 18).

В ходе кристаллизации желательно каким-либо способом следить за ходом разделения. Для этой цели применяются следующие методы: 1) дуговой или искровой спектр; 2) спектр поглощения [8]; 3) средний атомный вес (см. синтез 16); 4) парамагнетизм; 5) рентгеновский спектр; 6) масспектр.

Применение. Редкоземельные элементы имеют применение в промышленности. Церий применятся для пропитывания газокалильных сеток. Празеодим и неодим применяются в небольшом масштабе для окраски стекол. Фториды редкоземельных элементов применяются при изготовлении угольных стержней для дугового освещения. Ацетаты применяются для протравы текстильных изделий с целью предохранения их от разъедания, огня, плесени и моли, а также в красильных и набивных процессах. Соединения редкоземельных элементов иногда употребляются как фармацевтические препараты и как катализаторы. Металлы часто применяются в пирофорных сплавах и как раскислители в металлургии.

Успехи, достигнутые в области детального изучения редкоземельных элементов, еще не велики вследствие трудности их разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bohm*, Die Darstellung der seltenen Erden, Leipzig, 1905.
2. *Levy*, The Rare Earths, Their Occurrence, Chemistry and Technology, New York, 1924.
3. *Petar*, The Rare Earths, U. S. Bur. Mines, Info. Circ., 6847, 1935.
4. *Spencer*, The Metals of the Rare Earths, New York, 1919.
5. *Goldschmidt*, J. Chem. Soc., **1937**, 655.
6. *Reed, Hopkins, Audrieth*, Inorganic Syntheses, **1**, 28 (1939).
7. *Russel, Pearce*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 595 (1943).
8. *Prandtl, Scheiner*, Z. anorg. allgem. Chem., **220**, 107 (1934).

12. ОБРАБОТКА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ

I. Монацит и ксенотим

Монацит, ортофосфат цериевой группы редкоземельных элементов, без сомнения, является наиболее важным редкоземельным минералом. Он содержит [1а] окислы цериевой группы (49—74%), окислы иттриевой группы (1—4%), торий (1—20%) и различные количества кремния, окиси железа, алюминия и т. п. Типичные торговые образцы содержат около 24% Ce_2O_3, около 25% окислов других редкоземельных элементов цериевой группы, следы окислов элементов иттриевой группы и около 6% ThO_2. Монацит обычно встречается в виде песка.

Ксенотим, ортофосфат редкоземельных элементов иттриевой группы, содержит [1б, 2] окислы иттриевой группы (54—67%) и окислы цериевой группы (1—11%), а также кремний, торий, цирконий и т. д. Он не так широко распространен, как монацит, но все же встречается в Норвегии, Швеции, Бразилии, Колорадо, Северной Каролине и других местах.

Окислы редкоземельных элементов, полученные в качестве побочных продуктов при промышленной обработке монацита, служат исходным материалом для приготовления и очистки соединений редкоземельных элементов.

Описываемый ниже процесс извлечения редкоземельных элементов из минералов основан на предварительном разложении минерала горячей концентрированной серной кислотой. Этот процесс удобен для обработки монацитов многих месторождений, а также приложим к ксенотиму.

МЕТОДИКА

А. Разложение минерала

$$2(xR.E.PO_4 \cdot yThSiO_4) + (3x + 4y)H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow x(R.E.)_2(SO_4)_3 + 2yTh(SO_4)_2 + 2ySiO_2 + 4yH_2O + 2xH_3PO_4$$

Песок или кристаллы сперва измельчают в шаровой мельнице до 100 меш *. В 6-литровую фарфоровую

* Частицы, не удерживающиеся ситом в 200 меш, реагируют не так полно, как обычный, неизмельченный песок. С другой стороны

чашку наливают 3,25 *кг* продажной концентрированной серной кислоты и нагревают приблизительно до 200°. Затем медленно, небольшими порциями, при помешивании толстой стеклянной палочкой или большим фарфоровым шпателем прибавляют 3,5 *кг* измельченного монацита. Нагревание и перемешивание продолжают до тех пор, пока масса не примет консистенцию густой каши (т. е. до тех пор, пока ее можно перемешивать); это занимает около $^1/_2$ часа. Масса должна сохранять темно-серый цвет (не светлосерый); почти белый цвет указывает на то, что материал упарен почти досуха *.

Далее, материал при перемешивании переносят в 24,5 *л* холодной воды. Перемешивание продолжают по крайней мере еще 1 час. Если в течение этого времени раствор не охладится, то перемешивание продолжают, добавляя колотый лед до тех пор, пока температура не понизится до 25° или ниже. Очень важно поддерживать указанную температуру, так как сульфаты редкоземельных элементов лучше растворяются в холодной воде, чем в горячей. Наконец, осадку дают осесть, после этого его фильтруют с отсасыванием и пять раз промывают холодной водой, следя за тем, чтобы твердый остаток был покрыт слоем воды в 8 *мм*. Можно сэкономить время, если жидкость, находящуюся над осадком, сперва декантировать на фильтр, а твердый остаток прибавить только под самый конец. Остаток состоит из двуокиси кремния, рутила (TiO_2), циркона ($ZrSiO_4$) и некоторого количества непрореагировавшего монацита. Остаток снова обрабатывают концентрированной серной кислотой для того, чтобы определить, закончено разложение или нет. Если остается значительное количество неразложившегося минерала, то остатки от повторных обработок сохраняют, сушат и снова обрабатывают описанным выше способом.

материал, задерживающийся ситом в 100 меш, требует второй и третьей обработки серной кислотой для полного разложения.

* Преимущества упаривания досуха: 1) первое фильтрование протекает несколько проще благодаря более полной дегидратации кремния и 2) для извлечения тория требуется меньшее разбавление. Однако эти преимущества перекрываются большой затратой времени, необходимого для переведения в раствор растворимого материала.

Б. Удаление тория

$$Th^{4+} + 2H_2PO_4^- \xrightarrow{\text{разбавление}} ThP_2O_7 + H_2O + 2H^+$$

Фильтрат из (А) (содержащий H^+, SO_4^{--}, $H_2PO_4^-$, Th^{4+}, La^{+3}, Ce^{+3}, Nd^{+3} и т. д.) разбавляют до общего объема в 168 *л* * в глиняной банке или деревянном бочонке и перемешивают по крайней мере 1 час. Затем бледный сине-серый тяжелый желатинообразный осадок оставляют стоять на 8—12 час. Осадок состоит из фосфата тория и некоторого количества фосфата церия и других редкоземельных элементов. Для того чтобы убедиться в том, что весь торий осажден, пробу фильтруют и разбавляют. Эта простая проверка необходима для уверенности в полноте осаждения тория, так как для того, чтобы вызвать осаждение редкоземельных фосфатов, требуется значительно большее разбавление. Основной осадок отфильтровывают и отмывают от редкоземельных ионов. Если из этого осадка желают извлечь торий, то материал отмывают от серной кислоты и сушат. Если высушить фосфат в присутствии серной кислоты, то он станет твердым и стеклообразным. После этого его нельзя разрушить ни кислотами, ни щелочами и можно разложить только щелочным плавлением.

В. Выделение редкоземельных элементов

$$2(R.E.)^{+++} + 2Na^+ + 4SO_4^{--} + 2H_2O \longrightarrow Na_2SO_4(R.E.)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$$

$$\text{или } 2(R.E.)^{+++} + 3C_2O_4^{--} + xH_2O \longrightarrow (R.E.)_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$$

После того, как из раствора извлечен торий, можно выделить и редкоземельные элементы. Мелко измельченный твердый сульфат натрия медленно при непрерывном перемешивании присыпают к раствору до тех пор, пока в спектре поглощения прозрачной жидкости, находящейся над осадком, не исчезнут и линии неодима. Для спектра берут слой жидкости в 5 *см*. Твердые частицы отфильтровывают, промывают и сушат.

* Это разбавление дает нужное pH для полного осаждения пирофосфата тория.

Если исходный материал содержал значительное количество ксенотима, то присутствующие элементы иттриевой подгруппы не будут полностью осаждены сульфатом натрия. В этом случае сульфат натрия можно заменить щавелевой кислотой или добавить последнюю к фильтрату, полученному после осаждения сульфатом. Это позволит добиться более полного использования фильтрата. Вместо насыщенного раствора щавелевой кислоты лучше брать ее в твердом виде; тогда она не ведет к разбавлению раствора и не образует трудно фильтрующихся клейких осадков, которые перед фильтрованием нужно нагревать или оставлять стоять на некоторое время. Однако обычно щавелевую кислоту не применяют, так как она слишком дорога.

Г. Превращение в окислы

$$Na_2SO_4(R.E.)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + 6NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4Na_2SO_4 + (R.E.)_2O_3 \cdot yH_2O + (5-y)H_2O$$
$$(R.E.)_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O + 6NaOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 3Na_2C_2O_4 + (R.E.)_2O_3 \cdot yH_2O + (x + 3 - y)H_2O$$

Хотя редкоземельные элементы удобно хранить в виде оксалатов или двойных сульфатов, но их чаще переводят в окислы (особенно для проведения химических реакций). Однако, если проба содержит значительные количества церия, то ее не рекомендуется превращать в окислы, так как окисел церия (4) трудно растворяется в обычных реактивах.

Оксалаты или двойные сульфаты замешивают в виде густой пасты с водой и затем малыми порциями при перемешивании добавляют едкий натр * в виде кусочков или шариков; при этом смесь сильно разогревается.

Во время прибавления щелочи замечается определенное изменение в консистенции массы. Из вязкой она делается более подвижной, и перемешивание происходит

* Количество едкого натра, требуемое для превращения, рассчитывается по формулам: $Na_2SO_4(R.E.)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и $(R.E.)_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$ (сушат при 110°), считая, что средний атомный вес редкоземельных элементов равен 139. Такой расчет обеспечивает прибавление достаточного избытка реактива.

более легко. Раствор не должен быть слишком щелочным. Нагревание и перемешивание продолжают еще один час.

Полученные гидроокиси редкоземельных элементов смывают в 50-литровый глиняный сосуд и при постоянном перемешивании добавляют 30 *л* воды. Осадку дают осесть и повторно промывают его сифонированием промывных вод до тех пор, пока они не станут слабо щелочными. Затем гидроокиси растворяют в концентрированной азотной кислоте. Если присутствует значительное количество церия, добавляют 3-процентную перекись водорода.

Д. Последующая обработка

Из полученного раствора можно извлечь церий броматным методом (см. синтез 14); оставшийся после выделения церия раствор обрабатывают избытком щавелевой кислоты или сульфата натрия, как описано выше, осадок снова превращают в гидроокиси и последние снова растворяют в азотной кислоте. Редкоземельные элементы из монацита превращают в двойные магниевые нитраты (см. синтез 15) для предварительной фракционировки. Редкоземельные элементы, выделенные из ксенотима, после полного извлечения церия можно превратить в броматы (см. синтез 17) и начать дробную кристаллизацию этих солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. а) (*Levy*, The Rare Earths, pp. 18, 71, 79, London, 1924; б) *Levy*, The Rare Earths, pp. 24, 74, London, 1924.
2. *Spencer*, The Metals of the Rare Earths, New York, 1919.

13. ОБРАБОТКА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ

II. Алланит, церит и гадолинит

(РАЗДЕЛЕНИЕ НА ЦЕРИЕВУЮ И ИТТРИЕВУЮ ПОДГРУППЫ МЕТОДОМ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ)

Алланит (ортит), церит и гадолинит особенно важны в исследовании редкоземельных элементов, так как они являются наиболее распространенными силикатами этих

элементов. Гадолинит особенно важен как наиболее распространенный минерал, содержащий значительный процент элементов иттриевой группы; он широко применяется как источник этих элементов. Перечисленные минералы имеют примерно следующий состав:

Минерал	Формула	Цериевая подгруппа, %	Иттриевая подгруппа, %	Другие окислы, %
Алланит [1а] (ортит)	$(Al, Fe(3), R.E.) \cdot 3(Ca, Fe(2)Be)_2 \cdot (OH)Si_3O_{12}$	3,6—51	0—8	0—3,5 тория
Церит [1б]	$H_3(Ca, Fe(2)) \cdot (R.E.)_8Si_3O_{13}$	50,7—71,8	7,6	11,7 циркония
Гадолинит [1в]	$FeBe_2(R.E.)_2Si_2O_{10}$	3,4—51,5	5—60	Небольшие количества скандия и тория

Алланит — распространенный минерал; во многих случаях он содержит лишь незначительное количество редких земель. Церит — более редкий минерал, распространенный в Риддархиттане (Швеция) и в немногих других местах. Гадолинит находится в заметных количествах в Скандинавских странах, в Льяно (Техас) и в некоторых других местах.

Для извлечения редких земель из этих минералов последние обрабатывают кислотами. В данном случае можно избежать применения серной кислоты, так как и с соляной и с азотной кислотами получаются хорошие результаты [2] *.

* Найдено, что при обработке алланита более эффективной является концентрированная азотная кислота, взятая в том же соотношении.

При обработке норвежского гадолинита, виргинского алланита и шведского церита применяется описываемая ниже методика. Для иллюстрации здесь дается описание извлечения редких земель из гадолинита. Наиболее важным этапом в описываемом процессе является метод «двойных сульфатов» Берцелиуса для отделения цериевой группы от иттриевой группы редкоземельных элементов. Поскольку содержание цериевой группы в некоторых гадолинитах довольно высоко и поскольку этот минерал обычно обрабатывается для выделения элементов иттриевой группы, применение приводимой ниже методики в этом случае особенно желательно.

МЕТОДИКА

А. Извлечение

$$FeBe_2(R.E.)_2Si_2O_{10} + 12HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow FeCl_2 + 2BeCl_2 + 2(R.E.)Cl_3 + 2SiO_2 + 6H_2O$$

Крупные куски гадолинита измельчают в щековой дробилке и доизмельчают в шаровой мельнице приблизительно до 100 меш. Затем около 2,27 *кг* полученного порошка медленно при перемешивании прибавляют к 5 *л* горячей концентрированной (12 н.) технической соляной кислоты, находящейся в фарфоровой чашке диаметром 6 *см*. После упаривания раствора для удаления большей части избытка кислоты его разбавляют до 6 *л* и фильтруют. Остаток промывают горячей водой и затем сушат; промывные воды присоединяют к исходному раствору. Остаток состоит в основном из кремния и больших зерен неразложившегося гадолинита. Последние отделяют от мелкого кремния ситом и снова пропускают через дробилку и шаровую мельницу; при разложении их получается вторая порция экстракта. Если остатки от обработки окрашены в светлосерый цвет или почти белого цвета, то это указывает на то, что минерал практически почти полностью разложился.

Б. Осаждение редкоземельных элементов *

$$2(R.E.)Cl_3 + 3H_2C_2O_4 + xH_2O \longrightarrow (R.E.)_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O + 6HCl$$

$$(R.E.)_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O + 6NaOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (R.E.)_2O_3 \cdot yH_2O + 3Na_2C_2O_4 + (x + 3 - y)H_2O$$

$$(R.E.)_2O_3 \cdot yH_2O + 6HNO_3 \longrightarrow (R.E.)(NO_3)_3 + (3 + y)H_2O$$

Оксалаты редкоземельных элементов осаждаются из слабо кислого раствора ** небольшим избытком *** горячего концентрированного раствора щавелевой кислоты. Обычно требуется около 2 *кг* щавелевой кислоты. Осадок оксалатов тщательно промывают горячей водой и превращают в гидроокиси кипячением с концентрированным раствором едкого натра (см. синтез 12 Г); промытые гидроокиси растворяют в минимальном количестве концентрированной (16 н.) азотной кислоты (около 2 *л*). Затем этот раствор разбавляют до 12 *л*.

В. Разделение на цериевую и иттриевую подгруппы

$$2(C.E.)^{+++} + 2Na^+ + 4SO_4^{--} + 2H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Na_2SO_4 \cdot (C.E.)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$$

$$Na_2SO_4 \cdot (C.E.)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O + 6NH_3 + (1 + x)H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C.E.)_2O_3 \cdot xH_2O + Na_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$$

$$2(Y.E.)^{+++} + 6NH_3 + (3 + x)H_2O \longrightarrow (Y.E.)_2O_3 \cdot xH_2O + 6NH_4^+$$

Твердый сульфат натрия при комнатной температуре медленно при тщательном перемешивании присыпают к разбавленному раствору нитратов. Раствор заметно охлаждается, и выпадают двойные сульфаты **** цериевой группы. Прибавление сульфата натрия продолжают

---

* Если в растворе присутствуют другие вещества, то разделение при помощи двойных сульфатов нецелесообразно.

** Для осаждения оксалатов концентрация соляной кислоты должна быть 0,5—1 н.

*** Избыток кислоты берут для обеспечения полноты осаждения оксалатов и для образования растворимого комплексного соединения с присутствующим в растворе железом.

**** Двойные сульфаты калия менее растворимы, чем сульфаты натрия, и поэтому часто применяются при этом разделении.

до тех пор, пока в 5 *см* слое прозрачного раствора не будут видны только незначительные следы абсорбционных линий неодима ($\lambda = 5200$ Å), наблюдаемые при помощи ручного спектроскопа. Если прибавление сульфата натрия остановить в этой точке, то можно достигнуть достаточно хорошего разделения на две подгруппы и не потребуется повторения этой операции. После этого осадок отфильтровывают в большой воронке Бюхнера и промывают небольшим объемом (500 *мл*) насыщенного раствора сернокислого натрия.

К осадку двойных сульфатов прибавляют смесь из двух литров 15 н. раствора аммиака с двумя литрами воды и хорошо перемешивают до тех пор, пока консистенция осадка не укажет на превращение сульфатов в гидроокиси. Осадок гидроокисей переводят в 20-литровый сосуд и промывают (декантацией) большим количеством воды до очень слабо щелочной реакции промывных вод. Затем осадок растворяют в минимальном количестве концентрированной азотной кислоты. Далее из этого раствора извлекают церий броматным методом (см. синтез 15).

Раствор солей иттриевой подгруппы обрабатывают небольшим избытком раствора аммиака. Полученные гидроокиси промывают и затем превращают в броматы (см. синтез 17) для последующего разделения дробной кристаллизацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. а) *Levy*, The Rare Earths, p. 8, London, 1924; б) *Levy*, The Rare Earths, p. 12, 26; в) *Levy*, The Rare Earths, p. 14, 29.
2. *James* J., Am. Chem. Soc., 34, 757 (1912).

14. ВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ ИЗ СМЕСИ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Наиболее известные методы извлечения церия из смесей редких земель основаны на легком окислении церия и последующем осаждении соединений четырехвалентного церия в результате гидролиза. К таким методам относятся: перманганатно-фосфатный [1, 2] метод, основанный на превращении церия в двуокись при помощи перманганата [3], электролитический [2] и броматный [4].

Метод Смита [5], в котором двойной нитрат аммония и церия (4) кристаллизуется из азотнокислого раствора в присутствии избытка азотнокислого аммония, является важным промышленным методом получения больших количеств очень чистых соединений церия.

Однако для лабораторных целей самым лучшим методом является броматный метод *, неприменимый для больших количеств ввиду высокой стоимости реактивов. Этот метод имеет перед другими методами три определенных преимущества: первое — в осадок не вводятся посторонние вещества; второе — получаемый раствор освобождается от церия с помощью минимального количества операций; третье — получаемый таким способом основной нитрат церия (4) практически свободен от других редкоземельных элементов. Для получения соединений церия высокой степени чистоты не требуется или почти не требуется переработки осадка и только очень незначительные количества других редкоземельных элементов удаляются из раствора.

МЕТОДИКА

А. Отделение церия

$$10Ce^{+++} + 2BrO_3^- + 12H^+ \longrightarrow 10Ce^{++++} + Br_2 + 6H_2O$$

$$Ce^{++++} + xOH^- + (4-x)NO_3^- \longrightarrow Ce(OH)_x(NO_3)_{4-x}$$

Для работы берут раствор окислов редкоземельных элементов в азотной кислоте или просто раствор, полученный при обработке минерала **. Для одного опыта

---

* Метод Н. А. Орлова [*Орлов*, ЖРФХО, **60**, 515 (1928)] является наиболее приемлемым при получении чистого церия. Он основывается на том, что окисленный до четырехвалентного состояния церий при определенных значениях pH среды дает с оксалатом аммония растворимое комплексное соединение состава $(NH_4)_4[Ce(C_2O_4)_4]$, тогда как остальные элементы цериевой подгруппы выделяются в виде трудно растворимых простых оксалатов состава $(C.E.)_2(C_2O_4)_3$. (*Прим. ред.*)

** Если раствор готовят из смеси окислов редкоземельных элементов, то для восстановления и переведения в раствор присутствующего высшего окисла церия необходимо прибавить перекись водорода.

берется 12 *л* раствора, содержащего приблизительно 4100 *г* окислов редкоземельных элементов. Настоящая методика приложима к смеси окислов, содержащей несколько меньше, чем половину, двуокиси церия [5].

Раствор удобнее всего разделить на три приблизительно равные порции. Каждую из них помещают в фарфоровую чашку, снабженную мешалкой, и добавляют туда мрамор кусками величиной в грецкий орех *. Затем раствор нагревают на горелках и тщательно перемешивают до тех пор, пока он не станет только слегка кислым. После этого добавляют 100 *г* бромата калия и раствор упаривают приблизительно до 1 *л* **. Во время этой операции выпадает желтый осадок основного нитрата церия (4).

Раствор разбавляют до 4 *л* и снова упаривают до 1 *л*. Для полного окисления церия и последующего гидролиза и осаждения его требуется несколько повторных разбавлений и концентрирований ***. Концентрированный раствор разбавляют до 5 *л*, нагревают почти до кипения и оставляют стоять (лучше на ночь) до образования осадка****. Когда присутствуют большие количества церия, то фильтрование значительно затрудняется, так как вследствие быстрого осаждения образуется мелкозернистый осадок. В этих случаях предпочитают сифонирование или декантацию основной части маточного раствора.

Каждую порцию исходного раствора обрабатывают, как описано выше. Затем все три фильтрата объеди-

* Не всякий мрамор подходит для этой цели. Некоторые сорта мрамора настолько неактивны, что не растворяются в кислотах. Поэтому перед работой необходимо проверить растворимость мрамора в кислотах. Мрамор берут для поддержания невысокой кислотности, иначе бромат разложится и осаждение не наступит. С мрамором вносятся загрязнения в виде солей магния и железа. Если эти примеси нежелательны, то вместо мрамора можно брать чистый порошкообразный карбонат кальция.

** Если во время выпаривания заметны пары брома, то нужно добавить еще мрамора.

*** Видимо, окисление происходит во время упаривания и в горячем концентрированном растворе, в то время как гидролиз протекает в горячем разбавленном растворе.

**** Если в течение этого времени осадок не выпадет, то нужно добавить 0,5—1 *л* холодной воды.

няют в одной большой чашке, добавляют 60 *г* бромата калия и раствор упаривают до 2—3 *л*, разбавляют до объема приблизительно 8 *л*, нагревают до кипения и снова декантируют. К объединенным осадкам добавляют 6 *л* воды, смесь нагревают почти до кипения и жидкость, находящуюся над осадком, декантируют. Осадок отсасывают как можно лучше на воронке Бюхнера и промывные воды прибавляют к основному раствору, содержащему другие редкоземельные элементы. Затем оставшиеся кусочки мрамора можно выбрать из осадка или удалить тщательным промыванием разбавленной азотной кислотой.

Пробу на полноту извлечения церия производят следующим образом: каплю раствора подкисляют азотной кислотой, прибавляют несколько капель 3-процентного раствора перекиси водорода и аммиака. Появление осадка, окрашенного в цвета от желтого до оранжевого, указывает на присутствие церия [6]. Если необходимо полное извлечение церия, то повторяют обработку раствора *. В этом случае перед продолжением извлечения церия из раствора необходимо проверить, присутствует ли в нем избыток бромата. Если при нагревании 1 *мл* раствора с несколькими кристаллами щавелевой кислоты появляются пары брома, то это указывает на избыток бромата. В случае необходимости добавляют к основному раствору еще некоторое количество бромата калия **.

Б. Выделение церия

$$2Ce(OH)_x(NO_3)_{4-x} + (4-x)Na_2CO_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Ce_2(OH)_{2x}(CO_3)_{4-x} + 2(4-x)NaNO_3$$

$$Ce_2(OH)_{2x}(CO_3)_{4-x} + 6HNO_3 + H_2O_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2Ce(NO_3)_3 + O_2 + (4+x)H_2O + (4-x)CO_2$$

50 *г* влажного основного нитрата церия кипятят с 200 *мл* 3 н. раствора соды, жидкость декантируют и

* Если в дальнейшем имеют в виду выделять из раствора цериевую и иттриевую подгруппы методом двойных сульфатов, то нет необходимости удалять следы церия, так как он серьезно не мешает фракционированию двойных магниевых нитратов цериевой группы. Однако существенно, чтобы церия в броматных сериях не было.

** Из раствора, освобожденного от церия, редкоземельные элементы можно осадить в виде оксалатов, как описано выше (см. синтез 13Б).

осадок промывают 50 *мл* воды. Осадок быстро растворяют в концентрированной (16 н.) азотной кислоте с прибавлением достаточного количества 3-процентного раствора перекиси водорода для восстановления церия (4) в церий (3). Раствор после упаривания до 75 *мл*, при проверке ручным спектроскопом слоя жидкости толщиной 5 *см*, не должен давать абсорбционных спектров редкоземельных элементов. Если линии церия заметны и желательно приготовить более чистый церий, то всю массу основного нитрата кипятят с раствором соды, растворяют в азотной кислоте и производят повторное осаждение основного нитрата по описанной выше методике.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Von Knorre*, Z. angew. Chem., **10**, 717 (1897).
2. *Neckers, Krewers*, J. Am. Chem. Soc., **50**, 955 (1928).
3. *Roberts*, Am. J. Sci., [5], **31**, 350 (1911).
4. *James*, J. Am. Chem. Soc., **33**, 1326 (1911); **34**, 757 (1912).
5. *Smith*, Ceric Sulfate, p. 14, Ohio, 1933; Cerate Oxidimetry, pp. 3—5, Ohio, 1942.
6. *Писаржевский*, Z. anorg. allgem. Chem., **31**, 359 (1900).

15. ДРОБНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Двойные нитраты магния и редкоземельных элементов [1]

$$2(R.E.)(NO_3)_3 + 3Mg(NO_3)_2 + 24H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2(R.E.)(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$$

Наиболее распространенным методом разделения редкоземельных элементов является дробная кристаллизация. Этот метод основан на незначительной разнице в растворимости в ряду простых или двойных солей этих элементов. Для фракционирования пригодны те соли, которые не слишком легко и не слишком трудно растворимы; они должны иметь заметный температурный коэффициент растворимости и должны быть устойчивы при повторяющихся нагреваниях и охлаждениях. Двойные нитраты магния и редкоземельных элементов наиболее часто применяются для разделения элементов цериевой подгруппы, а броматы — для разделения элементов иттриевой подгруппы.

МЕТОДИКА

А. Приготовление серий

В 6-литровую чашку помещают 3500 *г* смеси окислов редкоземельных элементов, освобожденных от церия, и смачивают водой. Полученную густую пасту обрабатывают 4,2 *л* концентрированной азотной кислоты, добавляя ее небольшими порциями *, и нагревают до растворения. После этого прибавляют нитрат магния в виде кристаллов $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (810 *г*), растворенных в 1,5 *л* воды. (Если, однако, нужно приготовить несколько серий, то лучше взять 420 *г* окиси магния, замешать ее с водой в виде пасты, растворить в концентрированной азотной кислоте [2] (1,4 *л*) и приливать полученный раствор к раствору, содержащему редкоземельные элементы.) До деления раствора на начальные фракции его хорошо перемешивают и концентрируют выпариванием на горячей плитке или на горелке.

Затем раствор упаривают приблизительно до 4,5 *л* осторожным кипячением или продуванием тока воздуха над поверхностью нагреваемого раствора и оставляют охлаждаться. Выпадают кристаллы. Жидкость сливают с них в другую чашку и снова выпаривают. К кристаллам прибавляют около 200 *мл* воды, и чашку нагревают до их растворения. Полученный раствор переливают в 2-литровую колбу из стекла пирекс, а остаток в чашке споласкивают туда же. Колбу обозначают ** как фракцию 1. Из оставшегося раствора, содержащего редкоземельные элементы, таким же образом извлекают дальнейшие фракции, каждую из которых переносят в колбу емкостью в 2 *л* и последовательно называют 2, 3 и т. д. Последний раствор, который будет иметь объем, равный

---

* При прибавлении концентрированной азотной кислоты следует соблюдать осторожность и хорошо перемешивать раствор, так как при этом выделяется большое количество тепла и происходит местное вскипание и вспенивание.

** Если фракционируют несколько серий, то их необходимо обозначить по-разному. Это обычно делают при помощи букв или комбинации букв. Так, первая фракция, полученная, как описано выше, будет обозначена как A1, где A обозначает название серии, а 1 — номер фракции.

200 *мл*, даст фракцию с высшим номером. Теперь серии будут состоять из фракций от 1 до 7; все они должны быть почти равного объема, за исключением последней.

Б. Дробная кристаллизация

В то время как серии получают извлечением относительно небольших количеств кристаллов из маточной жидкости, дальнейшее фракционирование материала лучше производить сливанием небольших количеств жидкости с бóльших количеств кристаллов. Для большей эффективности процесса все промежуточные фракции (за исключением наименее и наиболее растворимых) должны быть почти одинакового объема, а охлажденные жидкости должны занимать объем, равный $^1/_4$—$^1/_5$ объема кристаллов *. Если объемы различных фракций не отвечают этим требованиям, то пропорцию жидкости нужно отрегулировать добавлением воды и повторным растворением фракции или растворением фракции и упариванием раствора.

После этой обработки серии готовы для дробной кристаллизации.

Начиная с фракции, следующей за наиболее растворимой (в данном случае 6), маточную жидкость сливают в наиболее растворимую фракцию, а кристаллы оставляют высушиваться. Затем маточный раствор фракции 5 переливают в кристаллы фракции 6, маточный раствор фракции 4 — в кристаллы 5 и т. д. до тех пор, пока раствор фракции 1 не будет перелит в кристаллы фракции 2. Так проводится первая стадия фракционирования **. Так как фракция 1 оказалась теперь сухой, к ней можно добавить еще растворителя ***. Объем раствори-

---

* Масса кристаллов в жидкой фракции должна всегда занимать меньше половины объема стакана, иначе вследствие повторяющихся нагреваний и охлаждений стакан может лопнуть.

** Запись наиболее удобно вести, считая эти стадии операций, а не общее число операций с отдельными фракциями.

*** Растворителем в случае средней смеси цериевой группы является вода, но после того, как основная масса лантана-празеодима извлечена, лучше брать 6 н. HNO_3, которая понижает растворимость наиболее растворимых кристаллов.

теля должен быть несколько меньше, чем количество раствора, которое сливают из этой фракции в следующую фракцию.

Теперь все фракции помещают на треножники, покрытые сетками, и нагревают отдельными газовыми горелками (или лучше на большой стальной плите 50 × 50 *см*, покрытой листом асбеста и нагреваемой восемью горелками); кристаллы полностью растворяются. При растворении кристаллов необходимо соблюдать осторожность, так как часто образуется горячий, более концентрированный слой жидкости на дне чашки, который неожиданно смешивается с верхним слоем, что часто вызывает бурное выбрасывание содержимого из чашки. Чтобы избежать этого, а кроме того, чтобы разбить кристаллы и тем ускорить их растворение, фракции при нагревании нужно осторожно * перемешивать. Когда кристаллы растворены, чашки с фракциями снимают с горелок и оставляют кристаллизоваться на ночь. Вообще, если фракции велики, то за один день можно провести только одну серию кристаллизации.

В ходе кристаллизации менее растворимая фракция будет уменьшаться в объеме, промежуточные фракции будут оставаться неизмененными, а более растворимые будут увеличиваться в объеме благодаря постоянному прибавлению к ним жидкости. Последние фракции следует периодически выпаривать или оставлять испаряться на воздухе до такого объема жидкости, после охлаждения которого получатся желаемый объем кристаллов и нужное отношение раствора к кристаллам. Когда требуемое соотношение количества жидкости и кристаллов достигнуто, к серии добавляют еще одну чашку, которая получает следующий номер, и в нее вливают маточный раствор из последней чашки.

Если, как часто случается в процессе кристаллизации серий, наиболее растворимая фракция будет заметно отличаться по внешнему виду от жидкости, которая по

* Во время этих операций рекомендуется предохранять руки, обертывая их полотенцем или надевая плотные перчатки, иначе можно их обжечь горячим раствором. Также необходимо иметь под рукой запасные фарфоровые чашки диаметром 20—25 *см* на случай растрескивания чашек с кристаллами.

порядку должна быть прилита к ней из предыдущей фракции, то ее лучше не приливать, как это делалось обычно. Вместо этого число наиболее растворимых фракций можно увеличить на 1 и ввести пустую чашку на освободившееся место в серию. В новую чашку переливают конечный раствор, а в наиболее растворимую фракцию ничего не приливают до тех пор, пока содержимое новой чашки не сделается более близким по составу к последней фракции.

Таким образом можно сохранить случайно достигнутое разделение, не загрязняя наиболее растворимой фракции растворами заметно отличного состава.

При работе с наименее растворимыми фракциями нужно руководствоваться подобными же соображениями. В наименее растворимых фракциях выделяются наиболее чистые кристаллы. Следовательно, если маточная жидкость наименее растворимой фракции заметно отличается по цвету от цвета кристаллов следующей фракции, то не следует делать обычного переливания. В этом случае фракцию 1 следует сохранить в течение нескольких фракционировок, а фракцию 2 обрабатывать так, как если бы она была наименее растворимой фракцией. Когда фракция 2 имеет тот же состав, что и маточная жидкость фракции 1, тогда процесс фракционировки протекает нормально. В том случае, когда фракция 1 делается слишком маленькой, ее целиком нужно прибавить к фракции 2 (если их составы одинаковы), и серия будет начинаться с этой фракции, как с наименее растворимой.

Если в качестве исходного материала был взят монацит, то в процессе фракционировки намечаются следующие разделения:

1. Желтые растворы, содержащие в основном иттриевые земли и самарий, получающиеся из наиболее растворимых фракций, не будут кристаллизоваться. Их можно извлечь из серий и позже объединить с другим материалом такого же состава, полученным таким же образом. Если эти фракции имеют достаточный объем, их можно употребить для приготовления броматов (см. синтез 17).

2. Бесцветные фракции с малой абсорбцией или совсем без нее и зеленовато-белые кристаллы с зелеными

растворами скоро оказываются на наименее растворимом конце. Они в основном состоят из лантана и празеодима и должны быть удалены из серии и использованы позже как наименее растворимые фракции в сериях для получения чистого лантана и лантано-празеодимовых смесей.

3. Если некоторые промежуточные фракции становятся окрашенными в яркофиолетовый цвет, характерный для неодима, растворитель должен быть заменен 6 н. азотной кислотой. Последнюю прибавляют к наименее растворимому концу, пуская ее в серии в процессе фракционирования.

4. Когда желтый цвет наиболее растворимых конечных фракций укажет на хорошее отделение неодима от самария, серию нужно разделить на серию с высоким содержанием неодима и малым содержанием самария и с низким содержанием неодима и высоким содержанием самария. Каждую серию можно продолжать тем же путем, но ввиду меньшей распространенности самария необходимо накопить наиболее растворимый материал из подобных же фракций из других серий кристаллизаций, чтобы обеспечить получение достаточно чистого продукта. Умелое урезывание, объединение и новое урезывание различных серий является предпосылкой для получения даже сравнительно мало распространенного неодима в чистом состоянии.

B. Видоизменения

1. Достаточно трудное отделение празеодима от лантана методом дробной кристаллизации можно значительно облегчить, если в серию в промежуточной точке ввести фракции, содержащие соответствующую двойную соль церия (3). Церий, восстановленный до трехвалентного состояния перекисью водорода в кислой среде, благодаря своей промежуточной растворимости действует как «разделитель» и вклинивается между лантаном и празеодимом. Аналогично можно приготовить большую фракцию $2Bi(NO_3)_23Mg(NO_3)_2\ 24H_2O$ и ввести в самариевую серию. Изоморфная соль висмута концентрируется вместе с европием и, так как он присутствует в значительном избытке по сравнению с последним, отделяет евро-

пий от соседних элементов (самария и гадолиния) с обеих сторон фракциями, содержащими только висмут; последний легко удалить сероводородом. Однако в этом случае более выгодно вводить в серию висмутовую фракцию в концентрированной азотной кислоте как наименее растворимую фракцию и применять ее в качестве растворa для первой фракции самариевой серии; таким образом висмут находит свое правильное положение в серии и хорошо разделяет элементы в нужных точках.

2. Некоторые экспериментаторы предпочитают проводить фракционирование в чашках, а не в колбах, чтобы приливать большие количества растворителя (отношение жидкости к кристаллам не менее 1 : 1), перемешивать фракции во время охлаждения для получения кристаллической каши вместо компактной массы и отделять кристаллы на воронках Бюхнера. Без сомнения, эти приемы облегчают достижение равновесия, однако от них приходится отказаться, когда ежедневно необходимо проводить дробную кристаллизацию большого числа серий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *James*, J. Am. Chem. Soc., **34**, 757 (1912); **38**, 41 (1916).
2. *Urbain*, Compt. rend., **138**, 84 (1904).

16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО АТОМНОГО ВЕСА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СМЕСИ [1]

Метод, основанный на использовании реакций оксалат — окисел и оксалат — перманганат в следующих соотношениях:

$$5(R.E.)_2(C_2O_4)_3 + 6KMnO_4 + 24H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5(R.E.)_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 30CO_2 + 24H_2O$$
$$2(R.E.)_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O + 3O_2 \longrightarrow 2(R.E.)_2O_3 + 12CO_2 + xH_2O$$

Быстрый и точный метод определения среднего атомного веса смеси редкоземельных элементов необходим при работе с этой группой элементов. Необходимость в подобном методе возникает, например, при приготовлении броматов редкоземельных элементов (см. синтез 17), когда его применение позволяет избежать

значительного расхода дорогостоящего и трудно регенерируемого реактива. Кроме того, этот метод помогает в процессе дробной кристаллизации. Рекомендуемый метод был впервые предложен Гиббсом [2] и применялся позднее Браунером и Батеком [3] для проверки атомного веса церия. Метод определения среднего атомного веса прост в экспериментальном отношении и дает превосходные результаты; он требует лишь незначительной затраты времени и самых обычных аналитических реактивов.

МЕТОДИКА

Приготовление смешанных оксалатов. Около 1 *г* окислов редкоземельных элементов растворяют в смеси 50 *мл* воды и 7 *мл* концентрированной азотной кислоты. Раствор отфильтровывают от нерастворившихся частиц, разбавляют до 100 *мл* и нагревают до кипения, после чего осаждают оксалаты редкоземельных элементов медленным прибавлением горячего раствора 10 *г* щавелевой кислоты в 50 *мл* воды. Смесь нагревают на водяной бане в течение 15—20 мин. и фильтруют. Осадок тщательно отмывают от избытка щавелевой кислоты горячей водой сначала декантацией (двумя порциями по 100 *мл*), а затем на фильтре. После этого осадок переносят в стакан и промывание декантацией повторяют несколько раз. Затем осадок снова переносят на фильтр, где его промывают последний раз. Влажные оксалаты переносят в стакан, жидкость с них декантируют, осадок сушат при 110° в течение 8—12 час.

Прокаливание оксалатов до окислов *. Параллельные навески около 0,5 *г* (если вещества мало, то достаточно и 0,15 *г*) сухих окислов отвешивают в тарированных тиглях и затем прокаливают при 900° до постоянного веса. Рекомендуется ставить оксалат в холодный муфель и

* При прокаливании оксалатов до окислов могут иметь место значительные ошибки. Кроме механических потерь при прокаливании, имеют значение атмосферные условия в печи. Если глазурованная поверхность тигля вытравлена в процессе прокаливания, то получаются расходящиеся данные; поскольку это может быть вызвано частичным восстановлением самария, европия и иттербия до двухвалентного состояния, в печи необходимо создавать окислительную

постепенно повышать температуру. Если тигель сразу поставить в раскаленную печь, то навеска (сухой порошок) очень легко увлекается из тигля выделяющимися газами. Поэтому прокаливание на открытом пламени требует большой осторожности.

Определение содержания оксалата. Две другие параллельные навески оксалатов (около 0,15 *г* каждая) переносят в стаканы емкостью 125 *мл*, растворяют в 20 *мл* теплой 10 н. серной кислоты, разбавляют 100 *мл* воды и титруют 0,025 н. раствором перманганата калия*. Титр последнего устанавливают или по свежеприготовленному раствору оксалата натрия, или, лучше, по оксалату редкоземельных элементов известной чистоты.

Данные и расчеты. В таблице на странице 62 приведены данные, полученные при анализе чистого оксалата неодима, иллюстрирующие точность, достигаемую при достаточном навыке (титр раствора перманганата устанавливался по оксалату натрия).

Результаты получаются значительно более точными, если титр раствора перманганата калия устанавливать по оксалату того элемента, который является главным компонентом смеси. Объяснить это можно тем, что наряду с оксалатами в осадке имеются нитрато- или гидроксоксалаты. Установление титра по чистым редкоземельным элементам производится по той же самой методике, что описана выше. Для расчета берется та же формула, с той только разницей, что атомный вес редкоземельных элементов известен, а титр раствора перманганата — нет. Так, нормальность раствора перманганата в приведенном определении, равная 0,02515, устанавливалась в двух параллельных опытах по оксалату чистого

атмосферу. С другой стороны, метод дает естественно заниженные результаты для смесей, содержащих большие количества церия, празеодима, тербия и, возможно, неодима, так как эти элементы частично или целиком окисляются до более высоких степеней валентности.

* Нормальность раствора перманганата калия может быть или 0,04 или 0,025 (соответственно 1,25 или 0,78 *г* $KMnO_4$ в литре), что обеспечивает подходящий объем при титровании навесок в 0,3 или 0,15 *г*.

неодима. Если это значение принять при расчете атомного веса на основе приводимых ниже данных, то для чистого неодима получаются величины 144,4 и 144,3.

ПРИНЯТОЕ ЗНАЧЕНИЕ (на 1941 г.)—144,27

Вес титруемого оксалата, *г*	Объем взятого $KMnO_4$, *мл*	Нормальность раствора KMO_4 по $Na_2C_2O_4$	Вес прокаленного оксалата, *г*	Вес полученного окисла, *г*	Рассчитанный атомный вес
0,1421	55,35	0,02494	0,1410	0,0775	$145,8_5$
0,1275	49,60	0,02494	0,1912	0,1049	145,7

$$\frac{2Nd+3O}{3C_2O_3} = \frac{\dfrac{г\ полученного\ окисла}{г\ прокаленного\ оксалата} \times г\ титруемого\ оксалата}{нормальность\ KMnO_4 \times мэкв\ C_2O_3 \times мл\ израсходованного\ KMnO_4}$$

$$\frac{2Nd+48}{216,06} = \frac{\dfrac{0,0775}{0,1410} \times 1,1421}{0,02494 \times \dfrac{72,02}{2 \times 1000} \times 55,35}$$

$$Nd = 145,8$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Barthauer, Russel, Pearce,* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15**, 548 (1943).
2. *Gibss,* Am. Chem. J., **15**, 546 (1893).
3. *Brauner, Batek,* Z. anorg. allgem. Chem., **34**, 103, 307 (1903).

17. БРОМАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Дробная кристаллизация броматов является одним из наиболее быстрых и эффективных методов предварительного разделения смеси редкоземельных элементов иттриевой подгруппы*. Джемс [1] делит процесс приго-

* Броматный метод кристаллизации требует значительной затраты времени и применим лишь для первых членов иттриевой подгруппы. Разделение фракции, содержащей тулий, иттербий и лютеций, этим методом невозможно. Весьма эффективное разделение иттриевой подгруппы после выделения из нее иттрия достигается на основе кристаллизации комплексных сульфатов или карбонатов. (*Прим. ред.*)

товления броматов на несколько стадий. Для приготовления безводных сульфатов пасту из оксалатов или окислов нагревают с концентрированной серной кислотой до тех пор, пока не прекратится выделение паров серного ангидрида. Полученные сульфаты растворяют в ледяной воде, обрабатывают броматом бария и смесь фильтруют для удаления сульфата бария. Полученный раствор концентрируют до начала кристаллизации. При работе с большими количествами процесс сильно осложняется. Для того чтобы избежать последующего разложения броматов кислым раствором, из полученных сульфатов необходимо удалить всю серную кислоту. При этом неизбежно образование некоторого количества нерастворимого основного сульфата. Бромат бария довольно слабо растворим даже в теплой воде, и сочетание этих двух факторов приводит к необходимости работы с большими объемами даже в том случае, когда хотят приготовить небольшое количество соли. Нагревание раствора, содержащего редкоземельные элементы и сульфат-ион, часто вызывает выпадение трудно растворимых водных сульфатов, которые трудно отфильтровать и регенерировать. Наконец, сульфат бария, осажденный в этих условиях, трудно скоагулировать и отфильтровать.

Метод в видоизменении Джемса позволяет избежать как приготовления твердого безводного сульфата, так и применения больших объемов раствора. Чтобы избежать применения избытка дорогих реактивов, желательно, хотя и не обязательно, знать средний атомный вес редкоземельных элементов в смеси.

МЕТОДИКА

А. Приготовление растворов сульфатов редкоземельных элементов

$$(R.E.)_2(C_2O_4)_3 \longrightarrow (R.E.)_2O_3 + 3CO + 3CO_2$$

$$(R.E.)_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2(R.E.)Cl_3 + 3H_2O$$

$$2(R.E.)Cl_3 + 6NH_3 + (3 + x)H_2O \longrightarrow (R.E.)_2O_3 \cdot xH_2O + 6NH_4Cl$$

$$(R.E.)_2O_3 \cdot xH_2O + 3H_2SO_4 \longrightarrow (R.E.)_2(SO_4)_3 + (3 + x)H_2O$$

Настоящая методика рассчитана на перевод в броматы 1 *кг* окислов редкоземельных элементов со средним атомным весом 128,25 (см. синтез 16). Для меньшего количества материала или для другого среднего атомного веса нужно брать пропорционально меньшие количества реактивов. Церий должен отсутствовать, так как он катализирует процесс разложения броматиона.

Оксалаты редкоземельных элементов прокаливают до окислов и взвешивают. Окислы замешивают с водой в виде тонкой пасты и растворяют в некотором избытке теплой, химически чистой 6 н. соляной кислоты (3,3 *л*). Затем раствор разбавляют до 8 *л* и осаждают гидроокиси редкоземельных элементов, прибавляя некоторый избыток 6 н. раствора аммиака (3,5 *л*). Выделившиеся гидроокиси промывают декантацией порциями воды по 12—20 *л* каждая, сифонируя растворы до тех пор, пока промывная жидкость не станет слегка щелочной по лакмусу. Требуется провести около пяти промываний. После этого к осадку гидроокисей медленно приливают раствор серной кислоты (6 н.) до почти полного их растворения, на что требуется около 3,2 *л*. Небольшое количество нерастворенной гидроокиси отфильтровывают и растворяют отдельно, приливая по каплям разбавленную серную кислоту. Полученный раствор присоединяют к основному. Раствор получается только слегка кислым, и водные сульфаты не выделяются из него даже при продолжительном стоянии.

Б. Приготовление броматов редкоземельных элементов

$$3Ba(BrO_3)_2 + (R.E.)_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3BaSO_4 + 2(R.E.)(BrO_3)_3$$

Полученный раствор сульфатов редкоземельных элементов (около 3,5 *л*) при непрерывном перемешивании прибавляют к свежеприготовленному твердому бромату бария (см. синтез 6), находящемуся в чашке для выпаривания. Смесь нагревают и перемешивают и, если необходимо, прибавляют еще небольшое количество бромата бария до полного осаждения. Сульфат бария, а также избыток бромата бария (если он имеется) от-

фильтровывают и раствор осторожно упаривают * на паровой бане. Упаривание прекращают, когда небольшая проба при охлаждении будет почти полностью закристаллизовываться. То небольшое количество бромата бария, которое может закристаллизоваться при упаривании, можно легко удалить позже при дробной кристаллизации в виде наименее растворимой фракции.

СВОЙСТВА

Смешанные броматы редкоземельных элементов получаются в виде бесцветных или светлорозовых кристаллов, напоминающих иглы или перья. Они умеренно растворяются в холодной воде, но очень хорошо растворяются в горячей. Минимальной растворимостью среди редкоземельных элементов обладает бромат европия.

Ввиду того что броматы склонны давать сильно пересыщенные растворы, не следует во время разведения в процессе фракционирования целиком растворять фракцию, иначе, когда начинается кристаллизация (при перемешивании или при резком охлаждении), может получиться твердая масса. В этом случае фракцию нужно снова нагреть до полного растворения и поставить охлаждаться, после чего должны получиться устойчивая кристаллическая форма и правильный объем маточного раствора.

Броматы редкоземельных элементов в отсутствие церия трехвалентного или других восстановителей относительно устойчивы. Кристаллы и растворы броматов, если их не перегревать, почти не подвергаются термическому разложению. Для того чтобы избежать даже незначительного разложения, фракции нужно нагревать очень осторожно на паровой бане при легком перемешивании.

ЛИТЕРАТУРА

1. *James*, J. Am. Chem. Soc., **30**, 182 (1908).

* Если во время выпаривания над поверхностью раствора продувают воздух, то нужно следить за тем, чтобы он не содержал масла, которое иногда бывает в сжатом воздухе. Масло вызывает восстановление бромат-иона.

18. АМАЛЬГАМА ЕВРОПИЯ

Выделение европия из смесей редкоземельных элементов

$$Eu^{+++} \longrightarrow Eu^{++} + e^-$$

$$Eu^{++} + xHg \longrightarrow EuHg_x + 2e^-$$

В литературе описано приготовление амальгам лантана, неодима и церия электролизом безводных хлоридов в спиртовом растворе [1]. Электролиз хлоридов редкоземельных элементов в водных растворах протекает плохо [2] ввиду того, что на катоде образуется осадок гидроокиси, а на аноде выделяется хлор.

Эти трудности можно устранить, используя в качестве электролитов уксуснокислые соли некоторых редкоземельных элементов, растворенные в водном цитрате калия. Эти растворы можно подщелачивать, не вызывая осаждения гидроокиси редкоземельных элементов *. Электролиз идет при низком напряжении, причем выделяется мало тепла, так как раствор обладает высокой электропроводностью.

Амальгаму европия можно очень легко приготовить этим методом. Одновременно образуется амальгама калия. После электролиза калий можно почти полностью извлечь водой, которая слабо разлагает амальгаму европия в присутствии хотя бы незначительного количества амальгамы калия. Если амальгаму калия взбалтывать с раствором ацетата-цитрата европия в течение 30—60 мин., то образуется амальгама европия.

Иттербий и самарий — единственные редкоземельные металлы, которые дают амальгамы при электролизе растворов ацетатов и цитратов. Легче всего образует амальгамы европий, иттербий — значительно труднее, а самарий — лишь с большим трудом.

Описание методики отделения европия (в виде амальгамы) от сопутствующих редкоземельных элементов при-

---

* Редкоземельные элементы со щелочными цитратами дают очень прочные комплексные соединения. Из подщелоченных растворов ионы редкоземельных элементов не выделяются оксалатами и даже щелочными фторидами. [*Рябчиков, Терентьева,* Изв. АН СССР, ОХН, № 1 (1949).] (*Прим. ред.*)

водится после описания метода получения амальгамы европия, в котором исходным материалом служит чистое соединение европия.

А. Приготовление амальгамы европия

МЕТОДИКА

Для приготовления ацетата европия (3) разбавленный раствор, содержащий Eu (3), подкисляют, нагревают до 50—70° и медленно при помешивании обрабатывают 5-процентным раствором щавелевой кислоты. Выпадающий в первый момент аморфный осадок оксалата скоро становится кристаллическим; его фильтруют, промывают водой и метиловым спиртом и превращают в окисел прокаливанием в муфельной печи при 700—800°.

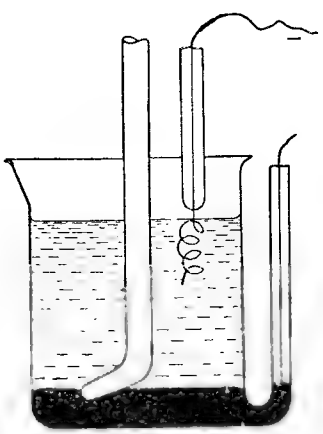


Рис. 2. Электролитическая ячейка для получения амальгамы европия.

5 *г* окисла европия растворяют в небольшом избытке (20 *мл*) кипящей 28-процентной уксусной кислоты. Концентрированный уксуснокислый раствор (который при охлаждении дает хорошо образованные кристаллы) нейтрализуют поташом.

Третичный цитрат калия готовят нейтрализацией 20 *г* лимонной кислоты в 64 *мл* воды 21,6 *г* безводного поташа. Растворы ацетата и цитрата смешивают и полученный раствор подщелачивают по лакмусу 2,5 *г* поташа.

Раствор помещают в электролитическую ячейку (рис. 2), представляющую собой стакан из тугоплавкого стекла емкостью 150 *мл*, к которому припаян кусок стеклянной трубки небольшого диаметра. При помощи последнего осуществляется контакт с 200 *г* ртути, являющейся катодом. Анодом служит платиновая спираль или пластинка. Перемешивание производится меха-

нической мешалкой; раствор охлаждают водой до температуры ниже 25°. Источник тока напряжением в 6—8 *в* соединяют через реостат с амперметром. Во время электролиза поддерживают плотность тока, равную 0,04—0,06 *а/см*^{2} площади катода (1—2 *а*). Электролиз продолжают до тех пор, пока раствор не перестанет окрашивать лакмусовую бумагу, что укажет на присутствие соли европия (2) (через 1—2 часа). Далее электролит декантируют и амальгаму промывают водой. При контакте амальгамы с водой в течение 1—2 час. весь калий, находящийся в амальгаме, практически превращается в гидроокись. Во время этого процесса медленно выделяется водород. Если некоторая часть европия прореагирует с водой, то появится гидроокись, которую можно отфильтровать.

Если амальгама, освобожденная от калия, содержит более 1,38% европия, то образуется твердый кристаллический сплав $Hg_{10}Eu$, который можно фильтровать через стеклянный фильтр *.

СВОЙСТВА

При обработке жидкой или твердой амальгамы соляной или уксусной кислотой выделяется водород и образуется зеленовато-желтый раствор хлорида или ацетата европия. Такие растворы являются хорошими восстановителями [3], они интенсивно окрашивают лакмусовую бумагу. Ион европия (2) превращается окислителями, такими, как перекись водорода, в почти бесцветный ион европия (3).

Чистоту полученного европия можно определить по спектру поглощения. В слое толщиной 5—10 *см* разбавленного раствора соли европия (3) видны две четкие линии около 4650—5350 Å. Солянокислый раствор дает линии приблизительно той же интенсивности. В растворе ацетата последняя линия приблизительно так же сильна,

* Перегонка твердой или жидкой амальгамы европия в высоком вакууме дает твердый сплав другого состава Hg_2Eu_3, который вполне устойчив при красном калении. Дальнейшим нагреванием этого сплава не удается получить металлического европия, так как последний улетучивается в высоком вакууме при температуре разложения сплава.

как и в солянокислом растворе, но линия 4650 Å значительно усилена. В концентрированных растворах, содержащих европий (3), имеется также несколько более слабых линий [4]. Растворы солей европия (2) не имеют характерных полос поглощения [3] в видимой части спектра, но обнаруживают интенсивное поглощение в области с длинами волн меньше 4600 Å.

Чистоту европия можно проверять также иодометрически [3] титрованием хлорида европия (2), приготовленного из определенной навески окисла.

Б. Отделение европия от других редкоземельных элементов

МЕТОДИКА

Из частично очищенной смеси редкоземельных элементов, содержащей 5 или более процентов европия, можно быстро выделить в виде амальгам европий, практически свободный от других редкоземельных элементов [5].

В практике иттербий, который тоже образует амальгаму, не принимают во внимание, так как его можно удалить на более ранней стадии разделения редкоземельных элементов [6]. Самарий не мешает, если электролиз остановить в момент, когда раствор становится нейтральным по лакмусу.

Исходный ацетат-цитрат редкоземельных элементов готовят из сырого материала так, как описано в разделе А для чистого соединения европия. Электролитическую ячейку можно увеличить до любых размеров, в зависимости от количества раствора. Электролиз проводят при условиях, описанных в разделе А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганические синтезы, сб. 1, Издатинлит, 1951, стр. 19.
2. *Hopkins, Audrieth,* Trans. Am. Electrochem. Soc., **66**, 135 (1934).
3. *McCoy,* J. Am. Chem. Soc., **58**, 1577 (1936); **59**, 1131 (1937); **61**, 2455 (1939).
4. *Friend,* Inorganic Chemistry, vol. 4, p. 289, London, 1921.
5. *Marsh,* J. Chem. Soc., **1937**, 1367.
6. *McCoy,* J. Am. Chem. Soc., **63**, 3432 (1941); **63**, 1622 (1941).

19. СОЛИ ЕВРОПИЯ (2)

Восстановление европия (3) в европий (2) производится легко в редукторе Джонса [1] или более сложным методом — при действии водорода на хлорид европия при 700° [2]. Ниже дается описание методик приготовления сульфата европия (2), карбоната европия (2) и хлорида европия (2). Хорошо высушенные соли европия почти не окисляются сухим воздухом, и поэтому их удобно сохранять и использовать для синтезов. Первая методика основана на приготовлении нерастворимого сульфата европия (2) из соединений европия (3), восстановленных в редукторе Джонса. Вторая операция основана на превращении сульфата европия (2) в карбонат по схеме

$$EuSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows EuCO_3 + Na_2SO_4.$$

Третья операция — получение хлорида европия (2) — заключается в обработке сухого хлорида европия (3) в кварцевой лодочке при 700° приблизительно эквимолекулярной смесью сухого водорода и хлористого водорода.

МЕТОДИКА

А. Сульфат европия (2)

$$2Eu^{+++} + Zn \longrightarrow 2Eu^{++} + Zn^{++}$$

$$Eu^{++} + SO_4^{--} \longrightarrow EuSO_4$$

Около 3,5 *г* окисла европия, Eu_2O_3, растворяют в 5,4 *мл* 6*M* HCl, при разбавлении получают около 200 *мл* 0,10 *M* раствора хлорида европия (3). Редуктор Джонса состоит из колонки высотой 40 *см* и диаметром 2 *см,* содержащей амальгамированный цинк *, измельченный до 20—30 меш. Перед работой колонку промывают кислотой. В колонке оставляют такое количество кислоты, чтобы она только покрыла цинк. Затем выходное отверстие редуктора опускают в 50 *мл* 8 н. серной кислоты, находящейся в стакане емкостью 600 *мл*, покрытом кружком из фильтровальной бумаги. Воздух из стакана удаляют углекисло-

* Амальгированный цинк должен содержать 1% ртути. Для этого на 300 *г* цинка следует взять 60 *мл* насыщенного раствора сулемы (~0,25 *M*) [3].

той. Раствор хлорида европия (3) медленно (со скоростью 2 *мл/мин*) пропускают через редуктор, а затем последний промывают 150 *мл* 0,10 *М* раствора соляной кислоты. Сперва образуется белый осадок α-модификации сульфата европия (2) в виде перьев или пучков. Смесь нагревают в атмосфере углекислоты до 80°, при этом α-форма превращается в более устойчивую β-форму, плотную и кристаллическую, осаждающуюся в виде компактной массы.

β-Форма, в отличие от α-формы, только слегка растворяется в разбавленной серной кислоте. Смесь, содержащую плотный белый сульфат европия (2), охлаждают и фильтруют. Осадок промывают разбавленной соляной кислотой, а затем несколькими миллилитрами метилового спирта, содержащего соляную кислоту. Фильтрование проводят на воздухе. Полученное вещество сушат при 75°. Выход 4,4 *г* (90%). Титрование раствором сульфата железа (3) и перманганатом калия в кислой среде показывает, что вещество содержит 99,7% $EuSO_4$.

Б. Карбонат европия (2)

$$EuSO_4 + H_2CO_3 \longrightarrow Na_2SO_4 + EuCO_3$$

К 300 *мл* кипящего * раствора, нормального по отношению к карбонату натрия и 0,4 н. по отношению к едкому натру (12,6 *г* $NaHCO_3$ + 10,8 *г* NaOH), постепенно прибавляют около 5 *г* сухого сульфата европия (2), приготовленного по описанному выше способу. Сразу после прибавления сульфата европия (2) смесь темнеет, но при кипячении темный цвет исчезает и образуется лимонно-желтый плотный кристаллический осадок карбоната ** европия (2). Последний фильтруют и сушат на воздухе. Выход 90%. Иодометрическое титрование показывает, что полученное вещество содержит почти 100% $EuCO_3$.

---

* При кипячении удаляется растворенный кислород, который энергично окисляет европий (2).

** При обработке бо́льших количеств требуется удаление первых порций образующихся сульфат-ионов и добавление к раствору новой порции карбоната.

В. Хлорид европия (2)

$$EuCl_3 + \frac{1}{2} H_2 \longrightarrow EuCl_2 + HCl$$

Около 3 *г* сухого хлорида европия (3) [4] вводят в кварцевой лодочке * в трубку из прозрачного кварца **. Трубку помещают в электрическую печь, через нее пропускают ток водорода и хлористого водорода (в отношении 1 : 1); температуру поднимают в течение 20 мин. до 120°, а затем в течение часа — до 700°. Нагревание при 700° продолжают в течение 2 час., после чего печь выключают, а когда печь остынет, смесь водорода и хлористого водорода вытесняют из системы азотом, высушенным пропусканием над пятиокисью фосфора или окисью бария.

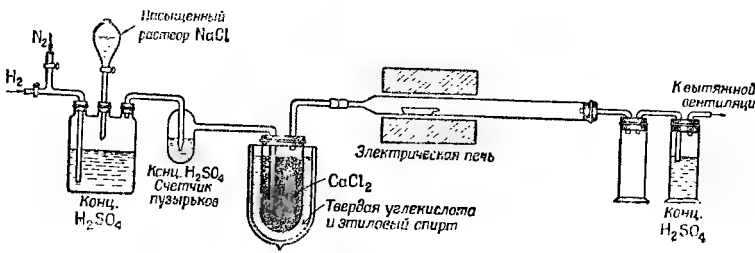


Рис. 3. Прибор для получения хлорида европия (2).

На рис. 3 изображена схема прибора для получения хлорида европия.

Скорость тока водорода или азота регулируется кранами, как показано на рисунке. Хлористый водород получают, прикапывая насыщенный раствор хлорида натрия к концентрированной серной кислоте [5]. Водород вводят в печь, пропуская его через промывную склянку с концентрированной серной кислотой со скоростью 1 пузырька в секунду, а затем скорость образования газообразного хлористого водорода регулируют таким образом, чтобы

* Платина не подходит, так как она сильнее, чем кварц, подвергается воздействию расплавленной соли.

** Можно взять трубку для сожжения из тугоплавкого стекла пирекс.

смесь газов проходила через склянку со скоростью двух пузырьков в секунду. Газы осушают пропусканием через ловушку со свежеприготовленным плавленым хлоридом кальция, погруженную в баню, охлаждаемую смесью твердой углекислоты и спирта. Температуру печи измеряют термопарой, обернутой асбестовой бумагой и помещенной между корпусом печки и кварцевой трубкой. Выход хлорида европия 100%. Приготовленный этим методом хлорид европия настолько чист, что его можно применять для определения атомного веса европия.

СВОЙСТВА

Сульфат европия (2) — белая мелкокристаллическая соль с удельным весом 4,98 при 25°, изоморфна с сульфатом стронция и бария и только слегка растворима в воде.

Карбонат европия (2) окрашен в лимонно-желтый цвет и представляет собой плотную крупнокристаллическую соль, нерастворимую в воде, но растворяющуюся в соляной кислоте. Из этого соединения, действуя соответствующей кислотой, можно получить почти любую соль европия (2).

Хлорид европия (2) — белое твердое вещество, имеющее синеватый оттенок. Удельный вес 4,87 при 25°.

ЛИТЕРАТУРА

1. *McCoy*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1756 (1935); **58**, 1577, 2279 (1936).
2. *Baxter, Truemmler*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1131 (1937); **60**, 602 (1938).
3. *Strone, Hume*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11**, 598 (1939).
4. Неорганические синтезы, сб. 1, Издатинлит, 1951, стр. 31.
5. Неорганические синтезы, сб. 1, Издатинлит, 1951, стр. 144.

20. УГОЛЬ ИЗ САХАРА

$$C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow 12C + 11H_2O$$

В тех случаях, когда требуется особенно чистый уголь, его готовят из сахара. Приготовление угля обработкой сахара с помощью концентрированной серной кислоты требует длительного отмывания; этим способом нельзя получить продукт высокой степени чистоты. Следующий метод позволяет получать чистый уголь при минимальной затрате времени.

МЕТОДИКА

В чашку емкостью 1200 *мл* отвешивают 100—150 *г* чистого тростникового сахара и помещают ее в электрический муфель, нагретый до 800°. Сахар плавится, обугливается, и летучие продукты начинают гореть. Тогда чашку вынимают из муфеля и горящую массу перемешивают кварцевой палочкой для уменьшения вспенивания. Когда горение прекратится, чашку снова ставят в муфель и нагревают до тех пор, пока ее содержимое не начнет затвердевать в объемистую пористую массу. Когда прекратится выделение летучих веществ, чашку вынимают из муфеля и ставят охлаждаться. Нагревание после затвердевания массы приводит к выгоранию угля, что снижает выход.

После охлаждения уголь легко вынимается из чашки; его измельчают в агатовой ступке и просеивают. Измельчение этого угля до 100 меш занимает много времени, но для некоторого рода работ это бывает необходимо. Выход — 12 *г*, что составляет 30% от теоретического.

21. АЦЕТИЛЕНИД НАТРИЯ

Ацетиленид натрия применяется для синтезов многих органических соединений [1а]. Изучены только немногие из возможных реакций ацетиленида натрия с неорганиче-

скими веществами [1 б]. Ацетиленид натрия можно приготовить при нагревании натрия в токе газообразного ацетилена [2] или в результате взаимодействия ацетилена с натрием [3,4] или амидом натрия [5] в жидком аммиаке. В случае непосредственного взаимодействия ацетилена с натрием в жидком аммиаке применяют различные способы для увеличения степени поглощения ацетилена реакционной смесью, а именно: реакционную смесь охлаждают или устанавливают низкое относительное содержание натрия в реагирующей смеси (натрий-ацетилен), что достигается медленным добавлением натрия, растворенного в аммиаке [6], или постепенным погружением натрия в реакционную смесь [7]. Однако можно обойтись без этих предосторожностей, если применять обратный холодильник, охлаждаемый сухим льдом [8], как описано в синтезе 38. Газообразный ацетилен, непрореагировавший при первом прохождении через реакционную смесь, растворяется в аммиаке и возвращается обратно в реакционную колбу. Потери ацетилена вследствие восстановления до этилена [3] можно свести к минимуму, если применять вместо натрия амид натрия. Эта методика особенно применима для получения натриевых производных алкилацетиленов [9,10].

МЕТОДИКА

А. Очистка реактивов

Описание методов анализа сырого ацетилена и его очистки для лабораторных целей можно найти во многих руководствах. Для большинства целей можно применять продажный ацетилен (из баллона), предварительно очистив его от ацетона. Газ пропускают через две широкогорлые склянки емкостью 1 *л* каждая, наполовину заполненные концентрированной серной кислотой, пустую ловушку и колонки с натронной известью (для поглощения сернистого ангидрида) и хлористым кальцием. Стеклянные и резиновые трубки должны иметь внутренний диаметр от 6 до 8 *мм*, для того чтобы могли проходить большие объемы газа даже при низком давлении в резервуаре.

Во избежание взрыва в систему необходимо включить предохранительные ртутные затворы, через которые может проходить ацетилен в случае закупоривания системы.

Аммиак, имеющийся в продаже в небольших баллонах, обычно достаточно чист, но некоторые сорта содержат заметные количества воды или масла. Их целиком можно отделить перегонкой аммиака из сосуда, содержащего небольшое количество натрия, в другой приемник.

Натрий, имеющийся в продаже, достаточно чист для большинства целей.

Б. Ацетиленид натрия из натрия и ацетилена

$$2Na + 3HC{\equiv}CH \xrightarrow{\text{жидк. } NH_3} 2NaC{\equiv}CH + CH_2 = CH_2$$

Для получения ацетиленида натрия собирают такой же прибор, как и для получения амида натрия (см. синтез 38); размер трехгорлой колбы определяется количеством получаемого продукта. Для определения количества сжиженного аммиака служат метки, нанесенные на внешней стороне колбы.

В 12-*л* колбу помещают 5 *л* жидкого аммиака и осторожно вносят 20 грамм-атомов натрия, нарезанного кусочками. Если натрий достаточно измельчен, то лучше его добавить сразу через среднее горло колбы; иначе, после того как некоторые кусочки растворятся, при добавлении остальных может произойти разбрызгивание раствора.

Мешалка должна иметь лопасти небольших размеров, для того чтобы не повредить трубку, по которой ацетилен вводят в прибор, и вращаться медленно во время растворения натрия, так как быстро вращающаяся мешалка при наличии твердых кусков натрия может сломаться.

Затем через трубку, укрепленную в резиновой пробке *, вводят ацетилен. Эта трубка должна быть

---

* Прибор со шлифами не рекомендуется из-за действия щелочей на шлифы.

согнута так, чтобы подходить к внутреннему контуру колбы и иметь тот же внутренний диаметр, что и трубки в системе, применяющейся для очистки ацетилена. Если ацетилен вводится непосредственно в раствор под мешалку, вращающуюся с небольшой скоростью, то поглощение происходит значительно быстрее, чем при введении газа в пространство над раствором натрия.

Сильный ток ацетилена пропускают до тех пор, пока трубку не вынут, иначе она может быть забита осадком. Скорость тока ацетилена может достичь 15—30 *л/мин*, если давление в баллоне достаточно высокое, однако для уменьшения разбрызгивания целесообразнее пропускать ацетилен более медленно.

Каждые 3 объема ацетилена, вводимые в реакционную колбу, вызывают выделение через холодильник приблизительно 1 объема этилена с примесью небольшого количества аммиака и ацетилена, что можно наблюдать в барботере. После того как весь натрий прореагирует, выделение газа прекращается, но это еще не указывает на окончание реакции. Примесь 5—20% натрия в форме нерастворимого диацетиленида придает реакционной смеси вид молока. Ацетилен пропускают до тех пор, пока не получится прозрачный раствор ацетиленида натрия *, после чего мешалку пускают на полную мощность, чтобы смыть со стенок как можно больше натрия. При этом на стенках колбы отлагается ацетиленид натрия, вследствие чего обычно бывает трудно видеть содержимое колбы.

Если ацетилен пропускать дольше, то некоторое его количество растворится (приблизительно около $^1/_2$ моля на литр раствора) и затем начнет проходить через холодильник; это указывает на окончание реакции. Избыток растворенного ацетилена нежелателен только в том случае, если полученный раствор будет использован для приготовления низкокипящих ацетиленовых углеводородов, таких, как пропин или бутин.

Приготовленный этим способом раствор ацетиленида натрия можно применять для различных органических

* При —34° насыщенный раствор соответствует приблизительно 1*М*.

синтезов, прибавляя галоидные алкилы, сульфаты, сульфонаты, кетоны, альдегиды и сложные эфиры. Если нужно приготовить тонкую суспензию сухого ацетиленида в каком-либо инертном растворителе, например эфире или углеводороде, растворитель прибавляют к аммиачному раствору и смесь перемешивают, пока аммиак не улетучится. При применении таких суспензий выходы более высокие (например, пропиоловой кислоты, полученной при взаимодействии ацетиленида натрия с двуокисью углерода), чем при применении ацетиленида натрия, приготовленного любым другим способом.

Если хотят выделить сухой ацетиленид натрия в чистом состоянии, то прибор разбирают. Одновременно открывают только одно горло колбы. Все три горла колбы закрывают резиновыми пробками, одна из которых снабжена трубкой диаметром 4—6 *мм* для присоединения к вакуумной линии. Колбу отъединяют и помещают в теплое место. Аммиак улетучивается в течение ночи * через трубку, небольшой диаметр которой позволяет свести к минимуму попадание в реакционную колбу влажного воздуха. Затем в течение 10 мин. оставшийся аммиак откачивают; вакуум прерывают, вводя сухой воздух или азот. Хрупкую порошкообразную массу ацетиленида размельчают с помощью грубо отточенной деревянной палочки, которую вводят через среднее горло колбы. При этом через боковое отверстие впускают сухой воздух или азот, для того чтобы не допустить попадания влаги в колбу с ацетиленидом. Затем снова включают вакуум на один или несколько часов. Последние следы аммиака трудно извлечь; процесс можно ускорить осторожным нагреванием до 50—60° во время откачивания. Продукт (в виде отдельных кусочков и порошка) извлекают из колбы, в которой снова можно вести реакцию, не отмывая ее.

Динатрийацетиленид или алкилацетилениды натрия также можно использовать непосредственно в растворе или выделить вышеописанным способом в свободном состоянии.

---

* Если продукт оставляют на более долгий срок, то к трубке присоединяют осушительную трубку с окисью бария.

В. Ацетиленид натрия из амида натрия и ацетилена

$$2NaNH_2 + HC{\equiv}CH \xrightarrow{\text{жидк. } NH_3} NaC{\equiv}CNa + 2NH_3$$

$$NaC{\equiv}CNa + HC{\equiv}CH \xrightarrow{\text{жидк. } NH_3} 2NaC{\equiv}CH$$

Ацетиленид натрия, приготовленный этим методом, не отличается от приготовленного по методу, который описан в разделе Б, за исключением того, что он содержит примеси, вводимые с амидом натрия (в основном продукты разложения соли железа, применяющейся в качестве катализатора). Однако ввиду того, что при приготовлении амида натрия этим методом не происходит большего разбрызгивания, на стенках колбы остается меньше непрореагировавшего натрия и уменьшается опасность частичного восстановления продуктов последующих синтезов (например, синтезов алкилацетиленов). При этом методе производится больше операций и его чаще применяют на практике, так как он более безопасен, чем другие. Впуская в реакционную колбу количество ацетилена, нужное для первой реакции, получают динатрийацетиленид [11, 12]. Жидкие алкилацетилены прибавляют по каплям из капельной воронки, причем происходит превращение их в алкилацетилениды натрия.

Амид натрия (20 молей) готовят в колбе емкостью 12 *л* (в которой помещено 5 *л* жидкого аммиака) по методике, описанной в синтезе 38, затем вводят ацетилен таким образом, как описано в разделе Б. Газы из холодильника не выделяются, и реакционная смесь делается похожей на молоко из-за выделившегося нерастворимого динатрийацетиленида, который маскирует темный цвет коллоидного железа. Такой вид реакционная смесь сохраняет до тех пор, пока не будет прибавлено все теоретическое количество ацетилена, после чего появляется темнокоричневое или черное окрашивание, характерное для железа. Ацетилен поглощается еще в течение нескольких минут до насыщения аммиачного раствора, а затем улетучивается через холодильник, что указывает на окончание реакции.

Аммиачный раствор ацетиленида натрия применяют непосредственно для различных синтезов или же выделяют ацетиленид натрия в чистом виде, как описано в разделе А.

СВОЙСТВА

Ацетиленид натрия, приготовленный описанными методами, представляет собой хрупкое кристаллическое вещество белого или желтоватого цвета. Он бывает окрашен в серый цвет, если исходный амид натрия содержит железо. Он медленно расплывается на влажном воздухе, но в сухом воздухе при комнатной температуре устойчив. Двузамещенный ацетиленид натрия по внешнему виду похож на моноацетиленид. Эти вещества можно хранить в герметически закрытых банках в атмосфере сухого воздуха или азота в течение долгого времени без заметных изменений. После длительного хранения ацетиленид натрия можно снова растворить в жидком аммиаке и этот раствор применять для тех же целей, что и свежеприготовленный раствор, хотя следы влаги будут вызывать слабую опалесценцию.

При пониженном давлении и нагревании до 160—210° ацетиленид натрия диспропорционируется на ацетилен и динатрийацетиленид; последний устойчив при более высоких температурах; при сильном нагревании он разлагается на натрий и углерод. Неоднократно наблюдалось, что при нагревании ацетиленида натрия приблизительно до 150° при атмосферном давлении наступает бурное разложение; при этом выделяющиеся газы воспламеняются на воздухе (благодаря пирофорному углероду). Черный остаток также очень реакционноспособен.

ЛИТЕРАТУРА

1. а) *Ю. Ньюлэнд* и *Р. Фогт*, Химия ацетилена, Госиноиздат, М. 1947; б) *Ю. Ньюлэнд* и *Р. Фогт*, Химия ацетилена, Госиноиздат, М., 1947, стр. 67.
2. *Moissan*, Compt. rend., **126**, 302 (1898).
3. *Moissan*, Compt. rend., **127**, 911 (1898).
4. *Lebeau*, *Picon*, Compt. rend., **156**, 1077 (1913).
5. *Picon*, Bull. soc. chim., **[4]**, **29**, 709 (1921).

6. *Vaughn, Hennion, Vogt, Nieuwland*, J. Org. Chem., **2**, 1 (1937).
7. *Hennion*, Proc. Ind. Acad. Sci., **47**, 116 (1937).
8. *Greenlee*, диссертация, The Ohio St. University, 1942.
9. *Lebeau, Picon*, Compt. rend., **157**, 137 (1913).
10. *Henne, Greenlee*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2020 (1943).
11. *Bried, Hennion*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1310 (1937).
12. *Henne, Greenlee*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 484 (1945).

22. ОКИСЬ УГЛЕРОДА

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2O + CO$$

Окись углерода получается в промышленном масштабе при синтезе водяного газа, а также в результате частичного окисления углерода или углеводородов или восстановления углекислого газа. Эти методы неприменимы для получения окиси углерода в небольших количествах. Для лабораторных целей этот газ обычно приготовляется дегидратацией щавелевой или муравьиной кислоты.

В промышленности окись углерода находит применение в качестве восстановителя в металлургических процессах, при рафинировании металлического никеля, при синтезе фосгена и многих других органических соединений. В лабораторной практике она применяется для получения карбонилов и ароматических альдегидов.

МЕТОДИКА

(Внимание! При работе с окисью углерода следует постоянно иметь в виду, что этот газ чрезвычайно ядовит. Он совершенно лишен запаха, по которому можно было бы обнаружить наличие его в воздухе. Все работы с окисью углерода должны проводиться в вытяжном шкафе. Удобно отводить окись углерода, присоединив газоотводную трубку к воздушному отверстию в основании горелки Мекера.)

Прибор, изображенный на рис. 4, весьма удобен для приготовления окиси углерода.

В качестве приемника и генератора применяют колбы емкостью 750 или 1000 *мл*.

Открывают краны и с помощью уравнительного сосуда в прибор вводят 6 н. раствор едкого натра в количестве, достаточном, чтобы почти целиком заполнить приемник для окиси углерода. Измерительную бюретку наполняют водой. Когда уровень воды достигнет нулевой отметки, закрывают зажим. В капельную воронку вводят

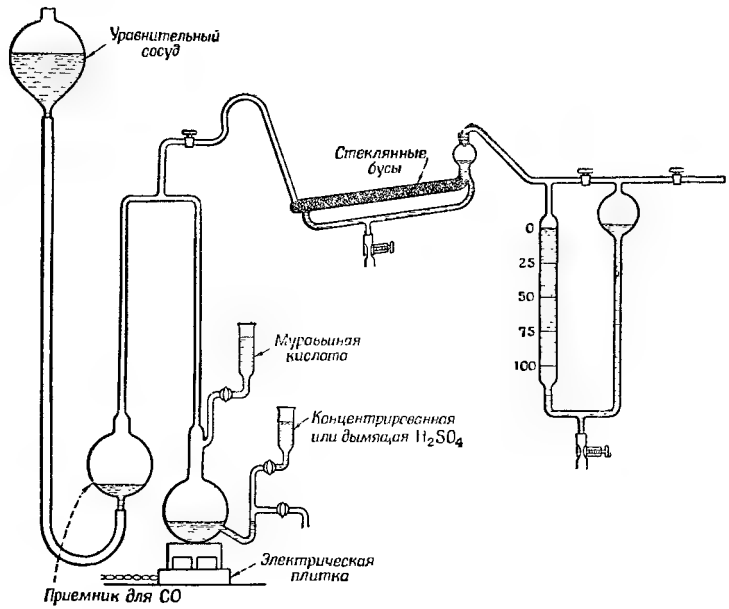


Рис. 4. Прибор для приготовления окиси углерода.

около 30 *мл* концентрированной серной кислоты. Опускают уравнительный сосуд так, чтобы серная кислота перелилась в реакционную колбу. Подобным же образом из другой капельной воронки вводят в реакционную колбу 1 *мл* 35-процентной муравьиной кислоты. В результате реакции получается почти 500 *см*^{3} окиси углерода. Реакцию возобновляют и удаляют воздух из аппарата, добавляя муравьиную кислоту несколько раз небольшими

порциями. Когда образование газа начнет замедляться, включают плитку. Для дегидратации последующих порций муравьиной кислоты пользуются дымящей серной кислотой. Отработанную жидкость периодически удаляют, однако в реакционной колбе всегда должно оставаться не менее 30 *мл* жидкости.

5 *г* пирогаллола растворяют в таком количестве воды, которого достаточно для заполнения примерно половины трубки со стеклянными бусами, и вводят раствор в эту трубку. Затем в нее же вводят 6 н. раствор едкого натра в количестве, достаточном для заполнения (см. рис. 4), и закрывают винтовой зажим. Этот щелочной раствор пирогаллола поглощает все следы кислорода, а также углекислого газа и любых летучих кислот.

Когда прибор не используется, плитка должна быть выключена. Ее следует включить, когда возникнет потребность в газе.

Этот прибор можно использовать как для непрерывного, так и эпизодического получения газообразной окиси углерода. Он очень эффективен в сочетании с замкнутым поглотительным сосудом, содержимое которого постепенно поглощает окись углерода. Когда возникает потребность в сухой окиси углерода, к прибору присоединяют трубку с осушителем.

Соединенное с изображенным на рис. 4 прибором устройство для измерения газа используется следующим образом. Открывая средний кран и нижний зажим, засасывают воду в бюретку и баллон, пока ее уровень не достигнет нулевого деления бюретки, и закрывают зажим. Затем закрывают средний и открывают правый кран, давая газу пробулькивать через бюретку до тех пор, пока не будет удален весь воздух. Затем закрывают правый кран и открывают средний, чтобы уровень воды возвратился к нулевому делению бюретки. Наконец, закрывают средний кран и открывают правый кран, пропуская газ в поглотитель. Когда уровень воды дойдет до нижнего деления бюретки, быстро закрывают правый кран, открывают средний и дают бюретке вновь заполниться водой до нулевого деления. После того как средний кран будет закрыт, а правый открыт, возобновляют измерение газа.

СВОЙСТВА

Физические свойства окиси углерода и азота обладают большим сходством, что видно из данных, приведенных в таблице.

Физические константы	CO	N_2
Температура плавления . .	— 200°	— 210°
» кипения . . .	— 190°	— 196°
Плотность (жидк.)	0,793	0,796
Критическая температура .	— 140°	— 146°
Критическое давление (*атм*)	36	35
Критический объем ($см^3$) .	5,05	5,17

Это сходство объясняют аналогичным строением электронных оболочек молекул обоих газов.

Окись углерода образует соединения с некоторыми металлами и со многими солями. Она легко соединяется также с наиболее активными металлоидами — кислородом и хлором. При вдыхании окись углерода вступает в соединение с гемоглобином крови, лишая его способности служить переносчиком кислорода.

23. КАРБАМАТ АММОНИЯ *

$$2NH_3 \text{ (жидк.)} + CO_2 \text{ (тверд.)} \longrightarrow H_2NCOONH_4$$

Карбамат аммония можно получать непосредственным соединением аммиака и углекислоты в газовой фазе, а также в охлажденных инертных растворителях, например в спирте или петролейном эфире [1]. Удобным способом получения карбамата аммония в лабораторных условиях является прямой процесс, в котором используются легко доступный «сухой лед» и жидкий аммиак.

Следует отметить, что те же реактивы, однако в других условиях, дают мочевину.

* Подробный обзор и библиографию по свойствам и реакциям карбамата аммония см. [1].

Карбамат аммония можно применять для аминирования в тех случаях, когда требуется менее активное соединение, чем аммиак.

МЕТОДИКА

Около 400 *мл* безводного жидкого аммиака помещают в сосуд Дьюара из стекла пирекс * емкостью 1 *л* (желательно непосеребренный, чтобы можно было наблюдать за содержимым). «Сухой лед» измельчают в порошок и постепенно, однако по возможности быстро, всыпают его в жидкий аммиак **. Твердую углекислоту продолжают добавлять до тех пор, пока жидкость не приобретет вязкую консистенцию. Избыток аммиака испаряется, а карбамат остается в виде бесформенной массы. Полученное вещество переносят в эксикатор, где оно находится при слегка пониженном давлении в течение 24 час. В результате потери избытка аммиака и диссоциации некоторого количества карбамата аммония вещество становится порошкообразным. Из 400 *мл* аммиака получают 200—300 *г* карбамата аммония. Данные анализа $H_2NCO_2NH_4$:

	Найдено, %	Вычислено, %
N . . .	35,3; 35,2	35,9

СВОЙСТВА

Карбамат аммония получается в виде мелкокристаллического порошка, в незначительной степени летучего при комнатной температуре и полностью диссоциирующегося при 59°. Он легко растворим в воде, но в растворе

---

* Можно применять также сосуды из обычного стекла. Однако они не так хорошо, как изготовленные из стекла пирекс, сохраняют постоянную температуру.

** Необходимо предохранить «сухой лед» от влаги при его размельчении и прибавлении к аммиаку. Это проще всего осуществляется, если хранить «сухой лед» в соответствующей посуде и отсыпать его небольшими количествами по мере надобности. Конденсация влаги на поверхности жидкого аммиака предотвращается, если закрывать сосуд пробкой, снабженной изогнутой капиллярной трубкой, служащей в качестве ловушки для паров аммиака.

или под действием влажного воздуха присоединяет воду, образуя карбонат аммония:

$$H_2NCOONH_4 + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2CO_3.$$

Раствор карбамата аммония можно отличить от раствора карбоната аммония путем добавления одной-двух капель растворимой соли кальция. В случае карбамата осадок выпадает лишь при стоянии или после нагревания (происходит присоединение воды, вследствие чего выпадает осадок карбоната кальция).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., № 23, S. 348—362 (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin, 1936).

24. ЦИАНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

$$M_2CO_3 + 2H_2NCONH_2 \longrightarrow 2MNCO + CO_2 + 2NH_3 + H_2O$$

Цианат калия приготовляют окислением цианида калия различными реактивами [1], сплавлением желтой кровяной соли с различными окислителями [2], а также другими методами, имеющими меньшее значение. При пользовании этими методами гидролиз, которому цианаты подвергаются в горячих водных растворах, затрудняет выделение чистого цианата калия. По указаниям патентной литературы цианаты щелочных металлов можно получать нагреванием карбонатов щелочных металлов с мочевиной [3]. Ввиду того, что применяемые в этом случае исходные вещества недороги, такой метод и был детально разработан для получения чистого препарата.

МЕТОДИКА

А. Цианат калия

Тщательно смешивают 70 *г* (0,5 моля) тонко измельченного безводного карбоната калия и 80 *г* (1,3 моля) мочевины. Смесь нагревают в вытяжном шкафу в фарфоровой чашке на горелке, пламя которой постепенно увеличивают. Время от времени смесь необходимо уми-

нать, но не перемешивать, так как это вызывает механические потери. Смесь частично плавится, причем выделяются большие количества аммиака. Затем смесь становится почти твердой, потом снова расплавляется, образуя прозрачную жидкость. Когда поверхность расплава почти полностью освободится от пузырьков, пламя убирают и производят качественную пробу на карбонат (см. раздел об анализе, стр. 89). Если в расплаве содержится некоторое количестве карбоната, в него следует добавить 1 *г* мочевины и продолжить нагревание смеси, пока не прекратится выделение газа. Необходимо избегать длительного нагревания плавленого цианата, так как при этом он постепенно переходит в карбонат калия. Когда расплав окажется свободным от карбоната, его переливают в сухую ступку, которую быстро вращают, пока кристаллики не начнут приставать к стенкам. Вещество легче растирать в горячем состоянии. Выход сырого цианата калия составляет 74 *г* (94%).

Сырой цианат калия применим для многих целей. Водный раствор этого вещества следует перед применением профильтровать. Сырой препарат может быть подвергнут очистке путем перекристаллизации.

(Внимание! Следует иметь в виду, что цианат калия в водном растворе постепенно гидролизуется, даже при комнатной температуре, и в результате образуются ионы аммония и карбоната. В случае перегрева, а также если кристаллизация проводится недостаточно быстро, перекристаллизованный препарат может оказаться менее чистым, чем исходное вещество.) Очистку производят следующим способом.

50 *г* превращенного в тонкий порошок сырого цианата калия размешивают с 50 *мл* воды при 50° почти до полного растворения. К раствору добавляют 10—20 капель ледяной уксусной кислоты до нейтральной реакции по фенолфталеину. Затем теплый раствор быстро отфильтровывают в колбу емкостью 500 *мл,* а колбу, содержавшую раствор, прополаскивают 5 *мл* воды (50°). Фильтрат обрабатывают 250 *мл* спирта. После тщательного перемешивания колбу с выпавшими кристаллами помещают на ночь в холодильный шкаф. На другой день с помощью воронки Бюхнера кристаллы отделяют и промывают

спиртом. Во избежание гидролиза и образования аммиака при хранении следует тщательно просушить кристаллы над окисью бария или другим осушителем. Выход 40 *г* (80%).

Б. Цианат натрия

В высоком тигле с помощью двух горелок нагревают с максимально возможной быстротой смесь 26,5 *г* (0,25 моля) тонко измельченного безводного углекислого натрия * и 35 *г* (0,58 моля) мочевины. Цианат натрия плавится при более высокой температуре, чем цианат калия, поэтому необходимо брать исходные вещества в меньших количествах и нагревать их более сильно. В остальном плавление происходит так же, как и плавление смеси, содержащей цианат калия. Представляется затруднительным получить расплав, свободный от углекислой соли, однако последняя может быть удалена однократной перекристаллизацией. Выход составляет 28—32 *г* (86—98%).

Так как цианат натрия хуже растворим в воде, чем цианат калия, его легче освободить от растворимых примесей посредством кристаллизации. Далее, ввиду того, что для осаждения цианата натрия спиртом требуется большее количество спирта, чем в случае цианата калия, его перекристаллизовывают из водного раствора. Получается более чистый препарат, хотя и с меньшим выходом.

Хорошо измельченный цианат натрия растворяют в воде при 50° (100 *мл* воды на каждые 15 *г* вещества). Затем добавляют ледяную уксусную кислоту до нейтральной реакции по фенолфталеину. После фильтрования раствору дают отстояться в течение нескольких часов в охлаждающей смеси, после чего отделяют кристаллы и промывают их спиртом. Выход 5 *г* (33%). Вещество тщательно просушивают в вакуум-эксикаторе для предотвращения гидролиза при хранении.

---

* Следует применять препарат, предназначенный для фотографических целей, так как обычная сода вызывает окрашивание продукта реакции в коричневый цвет.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Карбонат. Кончиком стеклянной палочки прикасаются к поверхности расплава цианата и образовавшийся слой твердого вещества растворяют в 2 *мл* дестиллированной воды. Добавляют десять капель 0,1 *М* раствора нитрата бария. В течение 1 мин. выпадает осадок углекислого бария, что указывает на присутствие карбонат-ионов.

Ион аммония и мочевина. К раствору 0,1 *г* цианата в 2 *мл* дестиллированной воды добавляют несколько капель 0,1 *М* раствора сулемы. Смесь подщелачивают раствором едкого натра. Появление белого осадка указывает на присутствие иона аммония или мочевины или их обоих. Появление желтого осадка окиси ртути указывает на отсутствие этих примесей.

Цианат. При смешивании водного раствора цианата с раствором, содержащим ион кобальта, появляется ярко-синяя окраска.

Цианид. Раствор цианата, содержащий соль двухвалентного железа, подщелачивают раствором едкого натра, слегка нагревают, подкисляют и затем добавляют несколько капель раствора хлорида железа (3). Образование берлинской лазури указывает на присутствие цианида.

Как сырой, так и перекристаллизованный цианат калия дают положительную реакцию на CN'. Препарат цианата калия, приготовленный по способу окислительного сплавления Гаттермана [2], содержал, как показал анализ, значительное количество карбоната. Применение описанных выше качественных реакций при физико-химических исследованиях растворов цианата калия [4, 5] предотвратило бы неправильные толкования результатов.

СВОЙСТВА

Цианаты щелочных металлов в сухом состоянии представляют собой устойчивые кристаллические вещества, которые, однако, во влажной атмосфере, а также в водных растворах быстро гидролизуются с образованием карбонатов и аммиака. Цианаты широко применяются в органическом синтезе для получения замещенных уретанов, а также для синтеза семикарбазида и его производных.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гаттерман* и *Виланд*, Практические работы по органической химии, Госхимиздат, 1948, стр. 175.
2. *Гаттерман* и *Виланд*, Практические работы по органической химии, Госхимиздат, 1949, стр. 174.
3. *Kloepfer*, ам. пат. 1915425; С. А., **27**, 4354 (1933).
4. *Pal, Sengupta*, Indian J. Phys., **5**, 13 (1930).
5. *Williams*, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2442 (1940).

25. ХЛОРИСТЫЙ ЦИАН

$$NaCN + Cl_2 \longrightarrow NaCl + ClCN$$

Хлористый циан получают действием хлора на синильную кислоту [1], на цианоцинкат калия [2] и на цианид натрия [3, 4]. Описанный здесь способ является видоизменением последнего из трех способов.

МЕТОДИКА

(Внимание! Ввиду того, что хлористый циан ядовит, приготовление его надлежит вести в хорошо вентилируемом вытяжном шкафе и лаборант должен быть снабжен надежным противогазом.)

Трехгорлую колбу емкостью 500 *мл* снабжают мешалкой с ртутным затвором, а также вводной и выводной трубками для газа *, как показано на рис. 5. Поступающие газы осушаются при пропускании их через промывалку с серной кислотой. Газоотводная трубка соединена со змеевиком, находящимся в охладительной смеси. Нижний конец змеевика соединен с широкогорлой воронкой, погруженной в коническую колбу емкостью 125 *мл*. Газоотводная трубка от приемника ведет к промывалке с серной кислотой. Между ними помещена ловушка достаточно больших размеров, чтобы предотвратить засасывание кислоты в прибор.

В реакционную колбу помещают 40 *г* порошка цианида натрия и 140 *мл* четыреххлористого углерода. Колбу с содержимым погружают в смесь льда с солью для по-

* Ртутный затвор устроен таким образом, что действию хлора подвергается лишь очень незначительная поверхность ртути. Вследствие этого работа мешалки в ходе синтеза не нарушается.

нижения температуры до —5 или —10° и через систему пропускают ток сухого азота. К реакционной смеси добавляют 3—4 *мл* ледяной уксусной кислоты, включают мешалку и впускают хлор. Температура реакционной смеси все время должна поддерживаться на уровне не выше —5°. Если температура превышает 0°, то при про-

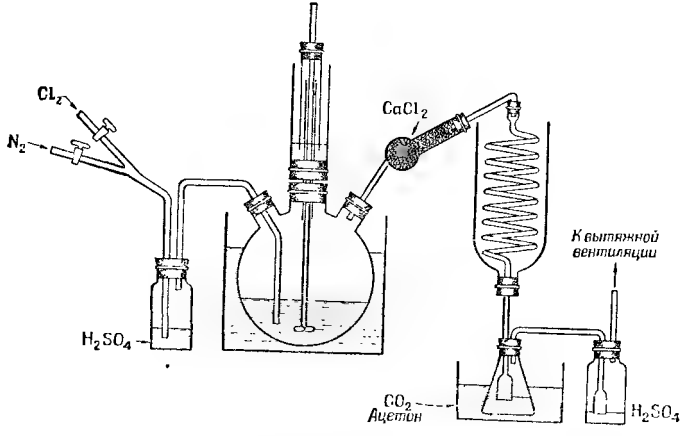


Рис. 5. Прибор для получения хлористого циана.

пускании хлора через суспензию цианистого натрия появляется темная окраска. Эта окраска зависит от присутствия парациана, который образуется в результате взаимодействия хлористого циана с цианидом натрия:

$$xClCN + xNaCN \longrightarrow xNaCl + (CN)_x.$$

При появлении коричневой окраски смеси выход хлористого циана значительно снижается. Скорость пропускания хлора регулируют таким образом, чтобы хлор не проходил через внешнюю промывную склянку. Через 4—4,5 часа реакция заканчивается. Приемную колбу погружают в ацетон, охлаждаемый сухим льдом до —50°, прекращают ток хлора и пропускают азот. Ванну, в которой находится реакционная колба, постепенно подогревают, доводя температуру за 1—1½ часа до 60—65°, при этом через систему в течение всего этого времени пропускают медленный ток азота.

По окончании перегонки колбу, служившую приемником, отключают от прибора и соединяют с дефлегматором длиной около 40 *см* и диаметром около 2 *см*. Дефлегматор снабжен рубашкой, в которую помещают ацетон, охлаждаемый сухим льдом до —25°. Колбу слегка нагревают для возобновления тока сырого хлористого циана и удаления избытка хлора. После очистки хлористый циан приобретает бледножелтый цвет. Дефлегматор отключают и колбу соединяют с приемником [5], представляющим собой шарик емкостью около 35—40 *мл*, снабженный трубкой диаметром приблизительно в 8 *мм*, легко запаиваемой после заполнения приемника газом. Газоотводная трубка и приемник соединяются через тройник посредством коротких отрезков резиновой трубки. Для предохранения приемника от попадания влаги газоотводную трубку соединяют с трубкой, содержащей фосфорный ангидрид. Хлористый циан перегоняют в приемник, помещенный в ацетон, охлаждаемый сухим льдом до температуры —15 — —20°. После этого приемник запаивают и взвешивают.

Выход составляет 36—39 *г* (72—78%).

Хлористый циан сохраняют в запаянных ампулах, которые помещают в холодильный шкаф. Анализ хлористого циана после 4 месяцев хранения в таких условиях (и без доступа света) дает хорошие результаты.

Хлористый циан можно также собирать в безводный эфир, охлаждаемый ледяной водой.

Очистить хлористый циан можно также следующим образом: исходное вещество насыщают хлором, взбалтывают сначала со ртутью для удаления избытка хлора, затем — с бикарбонатом натрия для удаления хлористого водорода, а затем высушивают хлористым кальцием и перегоняют. Продолжительным взбалтыванием с окисью цинка достигается почти количественное удаление синильной кислоты.

АНАЛИЗ ЭФИРНОГО РАСТВОРА

Пробу эфирного раствора хлористого циана в количестве 2 *мл* смешивают с рассчитанным количеством 0,1 *М* раствора едкого натра и взбалтывают в течение

5 мин. Для того чтобы быть уверенным в наличии избытка щелочи, добавляют фенолфталеин:

$$ClCN + 2NaOH \longrightarrow NaOCN + NaCl + H_2O.$$

По окончании реакции избыток щелочи титруют 0,1 н. раствором серной кислоты.

В целях дополнительного контроля добавляют известное количество титрованного раствора серной кислоты в избытке и раствор слегка нагревают на паровой бане в течение 15 мин. Цианат-ион распадается на двуокись углерода и аммиак, образующий в присутствии серной кислоты сульфат:

$$NaOCN + H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow NaNH_4SO_4 + CO_2.$$

Избыток серной кислоты оттитровывают раствором едкого натра, причем в качестве индикатора применяют метиловый красный.

Полученный нейтральный раствор содержит хлор-ион в количестве, эквивалентном исходному хлористому циану. Этот раствор разбавляют до 250 *мл* в мерной колбе. Хлор определяют в пробе раствора (50 *мл*) титрованием раствором нитрата серебра, используя в качестве индикатора хромат калия. Результаты этого анализа на хлор должны хорошо согласовываться с результатами предыдущего анализа.

СВОЙСТВА

Хлористый циан кипит при +13° и плавится при температуре от —5 до —6°. При 0° его плотность 1,2. Он хорошо растворим в воде и во многих органических растворителях. Хлористый циан легко полимеризуется в тример — трихлорангидрид циануровой кислоты.

Сухой хлор не оказывает на хлористый циан полимеризующего действия [6]. Влажный хлор реагирует медленно и без образования полимера. Благодаря присутствию следов воды, реагирующей с хлористым цианом, образуется незначительное количество хлорида аммония. Хлористый водород (в любых количествах) действует на хлористый циан следующим образом:

1. В присутствии воды хлористый циан гидролизуется до циановой кислоты и углекислоты.

2. В отсутствие воды хлористый циан полимеризуется до трихлорангидрида циануровой кислоты. (Эта реакция протекает значительно медленнее первой.)

ЛИТЕРАТУРА

1. *Berthollet*, Ann. chim. phys., [1], **1**, 35 (1789).
2. *Held*, Bull. soc. chim., [3], **17**, 287 (1897).
3. *Jennings, Scott*, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1241 (1919).
4. *Dieterle*, ам. пат. 1938461.
5. Неорганические синтезы, сб. 1, Издатинлит, 1951, стр. 58.
6. *Price, Green*, J. Soc. Chem. Ind., **39**, 98—100T (1920).

26. СИЛИКАГЕЛЬ

$$Na_2O \cdot xSiO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + xSiO_2 + H_2O$$

Силикагель часто рекомендуется в качестве катализатора или носителя. Однако найти в литературе подробные и вполне удовлетворительные указания по его приготовлению довольно трудно. Обычно его получают при взаимодействии жидкого силикатного стекла и кислоты [1—3]. Смеси жидкое стекло — кислота образуют золи, которые с большей или меньшей быстротой коагулируют в гели, причем скорость коагуляции зависит от концентрации, температуры, характера и количества применяемой кислоты, а также от ряда других факторов [3, 4]. Влияние количества кислоты на скорость коагуляции весьма значительно. Время, необходимое для коагуляции жидкого стекла, равно бесконечности. При понижении щелочности смеси жидкое стекло — кислота наблюдается чрезвычайно быстрое сокращение времени, необходимого для коагуляции, которое становится минимальным (3—5 сек.) непосредственно вблизи нейтральной точки со щелочной стороны. При дальнейшем добавлении кислоты время коагуляции быстро возрастает, достигая максимума (около 200—300 тыс. сек.) непосредственно за нейтральной точкой с кислотной стороны. Дальнейшее повышение количества кислоты вызывает быстрое сокращение времени коагуляции.

При быстром добавлении кислоты к жидкому стеклу однородный кислотный золь не образуется. Даже при энергичном перемешивании конечный продукт реакции

содержит большее или меньшее количество осадившегося гидрата окиси кремния, который образуется непосредственно перед нейтральной точкой, когда время коагуляции достигает минимума. Однако этот способ получения часто рекомендуется [5, 6]. Если же, наоборот, добавлять жидкое стекло к кислоте при чрезвычайно быстром перемешивании, можно получить однородный золь. Но и в этом случае золь обычно оказывается загрязненным осадившимся гидратом окиси кремния в результате довольно быстрой коагуляции в сильнокислой среде. Наиболее удобным способом получения однородного золя является одновременное введение жидкого стекла и кислоты в сосуд, в котором осуществляется реакция. Ниже описывается этот способ.

МЕТОДИКА

К одному объему раствора силиката натрия с плотностью приблизительно 1,3956, содержащего около 8,85% Na_2O и 28,5% SiO_2, добавляют один объем воды. Этот разбавленный раствор быстро вливают в сосуд, снабженный хорошей мешалкой. Одновременно в этот же сосуд вводят 0,66 объема 6 н. раствора серной кислоты. Скорость вливания растворов должна быть пропорциональна их объемам.

По завершении операции перемешивание прекращают и мешалку вынимают из сосуда. Этим способом можно получить чистый однородный золь, который коагулирует с образованием плотного геля в течение 2—4 час. (продолжительность коагуляции зависит от температуры). Вычисление показывает, что содержание двуокиси кремния в зо́ле составляет примерно 150 *г* на литр и что количество израсходованной кислоты вдвое превышает теоретическое. Избыток кислоты и образовавшийся сульфат натрия должны быть удалены промыванием. Промывание геля можно проводить одним из следующих двух способов.

А. Способ частичной сушки [7]. Свежеприготовленный золь переливают в стеклянные или свинцовые кюветы так, чтобы толщина слоя составляла 2,5 *см*, и частично просушивают в быстром токе воздуха при 65°. В процессе

сушки гель сначала расщепляется по горизонтальной плоскости на два слоя толщиной около 1,25 *см* каждый. Вслед за этим образуются слои по вертикали. Когда содержание воды достигает приблизительно 50%, из геля начинают выкристаллизовываться соли. Как только будет достигнуто такое состояние, сушку прекращают, компактные куски помещают в подходящий сосуд и заливают дестиллированной водой. После отстаивания в течение 30 мин. эту воду сливают и заменяют свежей. Промывание повторяется в общей сложности 8 раз. Промытые кусочки геля сушат при указанных выше условиях, а затем при 110° в обычном сушильном шкафе.

Б. Способ непосредственной промывки. Золю дают превратиться в гель в том же сосуде, в котором проводилась реакция, затем продавливают через сито в 4 меш. Полученные частички геля заливают дестиллированной водой и после отстаивания в течение 30 мин. воду удаляют (лучше всего фильтрованием через большую воронку Бюхнера без бумажного фильтра). Затем частички геля заливают свежей водой. Операцию повторяют в общей сложности 8 раз. Промытый и отфильтрованный гель механическим путем превращают в полужидкую массу (например, разминая гель вручную). Полученное вещество разливают в кюветы и подвергают высушиванию при 110°.

Выход просушенного геля в результате любого из двух описанных процессов составляет около 98% от теоретического. Однако, так как полученное вещество содержит 5—10% влаги, истинное содержание двуокиси кремния составляет приблизительно 90%. Потери в основном происходят при промывке.

СВОЙСТВА

Каждым из вышеописанных способов получают высокоактивный кислый силикагель, частицы которого обладают значительным размером (более 4 меш). Крупные частички геля можно получать либо путем частичного высушивания геля, причем образуются большие прочные куски, не размельчающиеся при промывке, либо путем промывки частичек геля, которые не были подвергнуты

высушиванию, и механического превращения их в один кусок, который при последующем высушивании распадается на отдельные частицы.

Хотя силикагель применяется как катализатор для многих реакций, он чаще используется в качестве носителя катализатора. В последнем случае силикагель обычно пропитывают раствором каталитически активного соединения, просушивают и прокаливают для образования окисла; в случае надобности перед употреблением производят восстановление. При погружении в воду силикагель в значительной степени распадается на мелкие частички. Полученный описанным выше способом силикагель после пропитывания раствором каталитически активного элемента распадается на определенного размера частички, которые удобно применять в лаборатории. Если же необходимо сохранить первоначальный размер частиц геля, каталитически активный элемент следует добавлять к непросушенному гелю. По способу А частично просушенные и тщательно промытые куски геля пропитывают раствором катализатора. По способу Б катализатор добавляют к промытым частичкам геля до его механической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Graham*, Phil. Trans., **151**, 205 (1861).
2. *Graham*, J. Chem. Soc., **16**, 216 (1862).
3. *Graham*, J. Chem. Soc., **17**, 318 (1864).
4. *Flemming*, Z. physik. Chem., **41**, 427 (1902).
5. *Patrick*, ам. пат. 1297724, 1919.
6. *Wieser*, Inorganic colloid chemistry, v. 2, New York, 1935, p. 193.
7. *Holmes, Anderson*, Ind. Eng. Chem., **17**, 280 (1925).

27. КРЕМНЕБРОМИД Si_2Br_6 [1—4] (ГЕКСАБРОМДИСИЛАН)

$$2CaSi_x + (3x + 2)Br_2 \longrightarrow 2CaBr_2 + xSi_2Br_6$$

Кремнебромид Si_2Br_6 можно приготовить, действуя бромом на сплав кальций — кремний * при температуре 180—200°. Применение сплава вместо элементарного

* Применяемый в данном случае сплав содержит 30—35% кальция, 60—65% кремния и не более 3,5% железа.

очищенного кремния позволяет проводить реакцию при более низкой температуре и способствует увеличению выхода препарата. При более высоких температурах, которые требуются для реакции с кремнием, образуются тем большие количества четырехбромистого кремния, чем выше температура реакции *.

МЕТОДИКА

На рис. 6 изображен прибор для получения Si_2Br_6. 250 или 300 *г* сплава кальций — кремний в виде кусков диаметром не больше 1 *см* помещают в стеклянную трубку из стекла пирекс диаметром 34 *мм*, длиной приблизительно 160 *см*, снабженную электрическим обогревателем или помещенную в электрическую печь. Температура регулируется реостатом. К входному концу реакционной трубки припаяна трубка (15 × 2,5 *см*), снабжен-

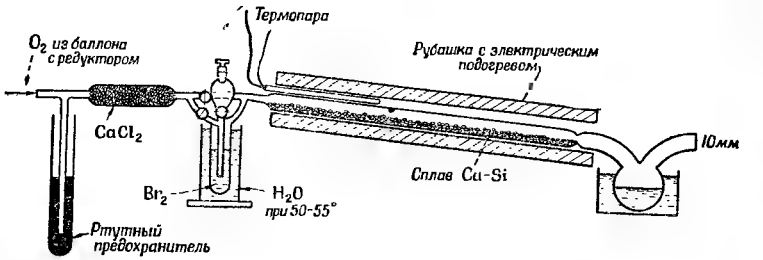


Рис. 6. Прибор для получения кремнебромида.

ная небольшой капельной воронкой для введения жидкого брома. Эта трубка другим концом соединена с трубкой, содержащей хлористый кальций (45 × 2,5 *см*), предназначенный для высушивания газа, применяемого для увлечения паров брома. Во время опыта температура трубки поддерживается при 50° (для ускорения испарения брома); с этой целью ее погружают в сосуд с теплой водой.

К выходному концу реакционной трубки, которая расположена несколько наклонно (выходным концом вниз),

* Ср. Синтез высших хлоридов кремния [5].

припаян приемник емкостью около 250 *мл*. В месте спая трубка должна быть слегка сужена. Несколько небольших выступов в реакционной трубке предназначены для того, чтобы куски сплава не попадали в приемник. С этой же целью в трубку помещают несколько более крупных кусков сплава. Трубку следует наполнять не больше, чем наполовину, так как в процессе реакции происходит значительное увеличение объема реагирующих веществ, что может привести к засорению трубки. Приемник охлаждают, погружая его в лед. Отводная трубка от приемника через хлоркальциевую трубку соединена с тягой. Кислород * из баллона с игольчатым редуктором и предохранителем пропускают через промывалку с бромом со скоростью от 4 до 6 пузырьков в секунду. Затем смесь газов проходит через реакционную трубку, температуру поверхности которой можно измерить с помощью термопары или с помощью обыкновенного термометра, помещаемого между трубкой и поверхностью нагрева. Температура не должна превышать 200°. Температура же содержимого трубки на участке, где протекает реакция, естественно, окажется выше.

Когда в приемнике соберется необходимое количество сырого препарата, приемник отпаивают и его содержимое подвергают фракционированию при пониженном давлении с помощью соответствующей колонки. Для этой цели удобно колбу припаять к колонке Подбильняка длиной 55 *см*, сделанной из восьмимиллиметровой трубки из стекла пирекс, в которой помещена стеклянная спираль. Колонка подогревается либо посредством паровой рубашки, температуру которой регулируют путем циркуляции смеси органических соединений хлора**, либо

* Для вывода брома можно было бы применять и другие газы, как, например, углекислый газ, однако при применении кислорода получаются вполне удовлетворительные результаты, причем образуются лишь ничтожные количества оксибромидов.

** Такая смесь может, например, содержать 10 *мл* хлороформа, 10 *мл* хлорбензола, 40 *мл* двухххлористого амилена, 20 *мл* высококипящего керосина, 20 *мл* α-хлорнафталина. Температуру рубашки можно постепенно повышать, отгоняя некоторые количества вещества с низкой температурой кипения через боковую трубку в конденсатор, соединенный с верхней частью рубашки.

посредством электрической рубашки, температуру которой регулируют переменным сопротивлением.

Фракции удобно собирать в несколько отпаиваемых ампул, соединенных с распределительной трубкой, которая отходит от верхней части дестилляционной колонки и расположена наклонно.

Первые фракции будут содержать некоторое количество брома и немного четырехбромистого кремния. Значительная часть шестибромистого кремния собирается при 130—140° и давлении 15—20 *мм*. Он имеет бледно-желтый цвет, однако при повторной перегонке или сублимации можно получить белое кристаллическое вещество (т. пл. 95°). Выход 80% в пересчете на исходное количество брома или 60% в пересчете на исходное количество сплава кальций — кремний.

СВОЙСТВА

Кремнебромид образует хорошо кристаллизованные белые пластинки или призмы (т. пл. 90°, т. кип. 265°) [6]. Он растворяется в различных органических растворителях — четыреххлористом углероде, хлороформе, сероуглероде и бензине, а также в четыреххлористом или четырехбромистом кремнии. Влагой воздуха он быстро гидролизуется, образуя нерастворимую «кремнещавелевую» кислоту $(H_2Si_2O_4)_x$. При взаимодействии его с растворами аммиака или сильных щелочей образуется кремневая кислота или силикаты (при этом выделяется водород).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Friedel*, Bull. soc. chim., [2], **16**, 244 (1871).
2. *Besson, Fournier*, Compt. rend., **151**, 1055 (1910).
3. *Moisson, Holt*, Compt. rend., **151**, 1055 (1910).
4. *Schumb, Klein*, J. Am. Chem. Soc., **59**, 261 (1937).
5. Неорганические синтезы, сб. I, Издатинлит, 1951, стр. 45
6. *Friedel, Ladenburg*, Ann. chim. phys., [5], **19**, 404 (1880); Ann., **203**, 253 (1880).

28. СУЛЬФИД ДВУХВАЛЕНТНОГО ГЕРМАНИЯ (ПРЕЦИПИТАТ)

Хотя Винклер получал производные двухвалентного германия вскоре после того, как он открыл этот элемент

в 1886 г., им уделялось меньше внимания, чем более устойчивым соединениям четырехвалентного германия [1, 2]. Рассмотрим соединения двухвалентного германия. Хлорид германия неустойчив даже в вакууме при температуре выше 75°, и его очень трудно получить. Бромид германия лишь немного устойчивее, зато иодид легко получается и устойчив при хранении. Сульфид и окись германия устойчивы даже при высоких температурах. Сульфид в форме твердого блестящего черного чешуйчатого сублимата получается в результате обработки германита по методу, предложенному Джонсоном, Фостером и Краусом [3], и удобен в качестве исходного вещества для получения иодида германия [4].

Преимущество применения сульфида германия (2) в качестве исходного вещества для приготовления производных германия заключается в том, что его можно получать и им можно пользоваться в кислых растворах. При этих условиях он не окисляется воздухом. Если используется гидрат окиси германия, необходимо поддерживать инертную атмосферу для предотвращения окисления его в щелочных растворах, применяемых в процессе синтеза При работе с небольшими количествами можно получать сульфид германия сублимацией из германита. Его можно легко приготовлять из соединений четырехвалентного германия, а именно окиси или сульфида германия, которые получаются обычными методами восстановления германия из растворов его солей.

А. Восстановление двуокиси германия (4)

$$GeO_2 + 4NaOH \longrightarrow Na_4GeO_4 + 2H_2O$$

$$Na_4GeO_4 + 8HCl \longrightarrow GeCl_4 + 4NaCl + 4H_2O$$

$$H_2O + GeCl_4 + H_3PO_2 \longrightarrow GeCl_2 + H_3PO_3 + 2HCl$$

$$GeCl_2 + H_2S \longrightarrow GeS + 2HCl$$

МЕТОДИКА

Поскольку двуокись германия значительно легче растворяется в концентрированных растворах щелочей, чем

в кислотах, целесообразно получать соответствующий раствор следующим путем.

5 *г* окисла смачивают водой в стакане емкостью 250 *мл* и слегка нагревают с 25 *мл* 10 н. раствора едкого натра. Через полчаса бо́льшая часть окисла растворяется. Раствор охлаждают и нейтрализуют 6 н. раствором соляной кислоты, принимая меры предосторожности, чтобы не наступало кипение, так как хлорид германия (4) может улетучиться. Добавление кислоты продолжают до тех пор, пока осажденный гидрат окиси германия вновь не растворится. Прозрачный раствор объемом 150 *мл* помещают в коническую колбу емкостью 500 *мл* и добавляют к нему 50 *мл* концентрированной соляной кислоты для получения 3 н. раствора. 25 *г* (избыток) 50-процентного раствора фосфорноватистой кислоты вводят в колбу и смесь нагревают на паровой бане в течение 2—4 час. [5, 6, 7]. Восстановление считается законченным, если при насыщении сероводородом пробы раствора в 5 *мл*, смешанного с 150 *мл* 6 н. серной кислоты, не происходит немедленного осаждения, а лишь незначительное помутнение, вызываемое следами сульфида германия (4) *.

Раствор восстановленной соли германия охлаждают льдом и нейтрализуют концентрированным водным раствором аммиака (50—60 *мл*), пока не появится устойчивый осадок гидрата окиси двухвалентного германия, окрашенный в кремовый цвет. Затем раствор под давлением насыщают сероводородом (1 час). Красно-коричневый осадок отделяют на воронке Бюхнера и промывают дестиллированной водой, слегка подкисленной соляной кислотой. Если препарат не должен быть использован немедленно, его высушивают в вакууме над фосфорным ангидридом. Выход почти количественный.

---

* Необходимо, чтобы концентрация кислоты была не ниже указанной, в противном случае может произойти осаждение сульфида двухвалентного германия. Образование оранжевого осадка при отстаивании свидетельствует не о незавершенном восстановлении, а о частичном окислении вещества в растворе под действием кислорода воздуха.

Б. Восстановление сульфида четырехвалентного германия

$$H_2O + GeS_2 + H_3PO_2 + 2HCl \longrightarrow GeCl_2 + H_3PO_3 + 2H_2S$$
$$GeCl_2 + H_2S \longrightarrow GeS + 2HCl$$

Германий выделяют из раствора осаждением в виде сульфида германия (4). Другие присутствующие в растворе металлы обычно отделяют от германия путем фракционированного осаждения. В 0,2 н. растворе кислоты многие тяжелые металлы осаждаются сероводородом. Концентрацию кислоты в фильтрате затем повышают до 6 н. добавлением определенного количества 18 н. раствора серной кислоты и чистый белый сульфид германия немедленно отделяют. Затем добавляют к раствору дополнительное количество сероводорода до полного осаждения и осадок отделяют на воронке Бюхнера [8]. Для получения двухвалентного сульфида четырехвалентный сульфид восстанавливают непосредственно, не переводя его в окись.

МЕТОДИКА

5 *г* сульфида германия (4) суспендируют в 200 *мл* 6 н. раствора соляной кислоты (в конической колбе емкостью 500 *мл*) и обрабатывают 50 *мл* (избыток) 50-процентного раствора фосфорноватистой кислоты. Смесь нагревают на паровой бане и периодически перемешивают стеклянной палочкой для измельчения кусков непрореагировавшего сульфида. Сероводород медленно улетучивается, и сульфид полностью восстанавливается, образуя бесцветный раствор. Реакция заканчивается в течение 2 час. Раствор охлаждают с помощью льда и нейтрализуют концентрированным аммиаком до появления кремового осадка гидрата окиси двухвалентного германия. После насыщения раствора сероводородом красновато-коричневый осадок сульфида отделяют на воронке Бюхнера. Выход почти количественный. При меньшей концентрации кислоты восстановление требует значительно более длительного времени, и сульфид четырехвалентного германия покрывается оранжевым слоем

сульфида двухвалентного германия, который не растворяется в разбавленных кислотах.

СВОЙСТВА

В отличие от сульфида четырехвалентного германия, который можно осаждать сероводородом только из растворов с концентрацией кислот, превышающей 6 н., сульфид двухвалентного германия можно получить только из слабокислых или щелочных растворов. Он вновь переходит в раствор, если концентрация кислоты увеличивается. Сухой сульфид германия устойчив при хранении на воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, № 45, Berlin, 1931, S. 51.
2. *Mellor*, Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, v. 7, New York, 1927, p. 273.
3. *Johrson, Foster, Kraus*, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1828 (1935).
4. *Johnson, Morey, Kott*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4278 (1932).
5. *Flood*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4935 (1933).
6. *Dennis, Hulse*, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3553 (1930).
7. *Tchakirian*, Ann. chim., [11], **12**, 422—424 (1939).
8. *Foster, Tompson*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 236 (1939).

29. ИОДИД ДВУХВАЛЕНТНОГО ГЕРМАНИЯ

$$GeS + 2HJ \longrightarrow GeJ_2 + H_2S$$

Реакция сублимированного сульфида германия (2) с концентрированной иодистоводородной кислотой вначале протекает быстро, но замедляется после растворения незначительного количества сульфида. Очевидно, образовавшийся иодид германия реагирует с избытком иодистого водорода, образуя комплексы, в результате чего существенно понижается концентрация кислоты, а следовательно, и скорость реакции [1]. Однако при применении значительного избытка иодистоводородной кислоты и постепенном удалении растворенного иодида реакция идет быстро и до конца. При применении свежеосажденного сульфида германия (2) (см. синтез 28) реакция протекает несколько быстрее, так как большая дисперсность сульфида до некоторой степени компенси-

рует пониженную активность кислоты. Дальнейшие операции по получению иодида германия фактически сводятся к процессу перекристаллизации, и иодид отделяют от остатка сульфида растворением в горячей концентрированной кислоте, а затем осаждают при охлаждении раствора.

Для обеспечения максимального выхода реакцию можно проводить в атмосфере инертного газа (H_2S, CO_2, N_2 и т. п.), что предотвращает окисление двухвалентного германия атмосферным кислородом. Однако для этого требуются дополнительная аппаратура и известный навык. На практике инертные газы не применяют, так как сероводород, выделяющийся из реакционной смеси, препятствует доступу воздуха. Влияние атмосферного кислорода становится заметным лишь на конечной стадии процесса. Иодид четырехвалентного германия, который обычно примешан к двухвалентной соли, полностью улетучивается при высушивании вещества. Он может быть извлечен также экстрагированием с помощью бензола, в котором иодид двухвалентного германия растворяется лишь незначительно.

Не все количество иодида германия (2) выделяется из концентрированного раствора иодистоводородной кислоты. Выделение германия из фильтрата производится путем разбавления раствора и осаждения сульфида германия (2).

Сублимированный сульфид германия (2), извлеченный из германита, обычно содержит в качестве примесей свинец и сернистые соединения мышьяка. Они отделяются в процессе синтеза иодида (2), и их можно не удалять предварительно. Эти примеси удобно выделять с помощью сероводорода из разбавленного кислого раствора (0,2 н.) после окисления остатка в реакционной колбе, прежде чем осаждать германий в форме сульфида четырехвалентного германия из 6 н. раствора кислоты [2].

Описанный здесь процесс применим для приготовления больших количеств препаратов. Практически из 300 *мл* иодистоводородной кислоты и избытка сублимированного сульфида германия (2) удавалось получать 500 *г* иодида в течение 4—5 час. Однако при таких условиях выход был невысоким.

МЕТОДИКА

10 *г* сульфида германия (2) размалывают в грубый порошок и помещают в коническую колбу емкостью 250 *мл* вместе с 200-процентным избытком (80 *мл* или 125 *г*) свежеприготовленной азеотропной иодистоводородной кислоты [3] (57% HJ, удельный вес 1,7). Колбу, горлышко которой закрыто стеклянной ватой, нагревают на водяной бане при 100° и периодически взбалтывают для перемешивания содержимого. Вначале быстро выделяется сероводород и исчезает значительное количество сульфида, однако скорость образования газа вскоре уменьшается. По окончании реакции (15—20 мин.) и выпадении осадка жидкость отфильтровывают от осадка в горячем состоянии с помощью тигля Гуча через слой стеклянной ваты.

Колбу с фильтратом (250 *мл*) охлаждают водой до температуры не ниже +10°. Если процесс охлаждения протекает слишком быстро или если смесь охлаждается ниже +10°, образуется густая творожистая масса иодида германия. В этом случае фильтрат необходимо подогреть и вновь охладить более осторожно. При этих условиях быстро оседают блестящие оранжевые шестиугольные пластинки кристаллов иодида германия (2). Когда кристаллизация закончится (30 мин.), образовавшиеся кристаллы отделяют фильтрованием через крупнопористый фильтровальный тигель из пористого стекла и фильтрат вновь переливают в колбу, содержащую остаток сульфида германия (2). После трех- или четырехкратного повторения операции большая часть сульфида переходит в иодид. Полученный препарат переносят в фарфоровую лодочку и высушивают в течение 2 час. в вакууме в трубке с паровой рубашкой. Иодистоводородную кислоту трудно отделить от осадка без нагревания. При нагревании примесь иодида германия (4) полностью возгоняется и оседает в более холодной части аппарата. Полученный препарат иодида германия (2) следует запаять во избежание действия влаги. Выход 19 *г* (60%, считая на содержащий примеси сублимированный сульфид).

СВОЙСТВА

Иодид германия (2) имеет цвет от золотисто-бурого до яркооранжевого и кристаллизуется в виде шестиугольных пластинок. Он устойчив в сухом состоянии, в присутствии влаги медленно гидролизуется и разлагается в жидком аммиаке с образованием имида германия (2). Иодид германия не окисляется под действием сухого воздуха, слабо растворим в холодной иодистоводородной кислоте, хорошо растворим в горячей [4, 5] (может быть перекристаллизован из этого растворителя) и слабо растворим в бензоле. Иодид германия (2) можно успешно применять для получения некоторых органических соединений германия, которые иным путем можно синтезировать лишь с большим трудом [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Johnson, Morey, Kott*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4278 (1932).
2. *Foster, Tompson*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 236 (1939).
3. Неорганические синтезы, сб. I, Издатинлит, 1951, стр. 152.
4. *Brewer, Dennis*, J. Phys. Chem., **31**, 1536 (1927).
5. *Tchakirian*, Ann. chim., [11], **12**, 424 (1939).
6. *Flood*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4935 (1933).

30. ХЛОРИД ГЕРМАНИЯ (4)

$$GeO_2 + 4HCl \rightleftarrows GeCl_4 + 2H_2O$$

Хлорид германия легче всего получить действием соляной кислоты на двуокись германия [1]. Этот способ удобен, так как не требует ни специальной аппаратуры, ни сложной техники, а двуокись германия легко доступна.

Реакция обратима. При понижении концентрации соляной кислоты в растворе до слишком малой величины происходит гидролиз. Если концентрация соляной кислоты выше, чем концентрация ее в смеси, имеющей максимальную температуру кипения, то газообразный хлористый водород, улетучиваясь, увлекает с собой через холодильник хлорид германия (4) [2, 3].

Вместе с хлоридом германия всегда перегоняется некоторое количество 6 н. раствора соляной кислоты, что

вызывает необходимость высушивания и повторной перегонки препарата [4]. Для устранения указанных недостатков были предложены различные видоизменения метода.

Преимущество описанного ниже процесса заключается в том, что в более концентрированном растворе соляной кислоты скорость реакции значительно выше, и в том, что при комнатной температуре хлорид германия легко улетучивается. Летучий хлорид перегоняют в токе газообразного хлористого водорода и собирают в приемник, охлаждаемый «сухим льдом», где хлорид вымораживается лишь с незначительными примесями. Метод был разработан применительно к количеству двуокиси в 5 *г*, однако он может быть применен, с незначительными видоизменениями, и для больших количеств.

МЕТОДИКА

Опыт проводят в приборе, изображенном на рис. 7. Газообразный хлористый водород [5] пропускают через предохранительную ловушку и реометр (не обязательно) в литровую колбу Клайзена, содержащую 125 *мл* 6,5 н. раствора соляной кислоты и 5 *г* двуокиси германия *. Смесь нагревают до слабого кипения. Хлорид германия (4) и азеотропная соляная кислота поступают в охлаждаемый водой холодильник, над которым расположена колонка, наполненная стеклянными бусами (для устранения разбрызгивания капель). Смесь газообразного хлористого водорода и паров хлорида германия (4) проходит через сушильную колонку, наполненную слоями безводного хлористого кальция (8 меш) и стеклянной ваты, и собирается в приемнике, охлаждаемом до —78° смесью порошкообразного «сухого льда» и изопропилового спирта. Хлорид германия застывает (температура замерзания —49,5°) на стенках приемника, а хлористый водород (температура кипения —85°) через центральную трубку уходит в атмосферу (вытяжной шкаф!) после про-

* Описанный метод дает удовлетворительные результаты только при применении чистой двуокиси германия или по крайней мере двуокиси, не содержащей олова, сурьмы или мышьяка, которые также образуют летучие хлориды.

хождения через ловушку с серной кислотой, позволяющую наблюдать скорость тока. Скорость пропускания хлористого водорода должна быть достаточно большой, чтобы переносить образовавшийся хлорид германия в

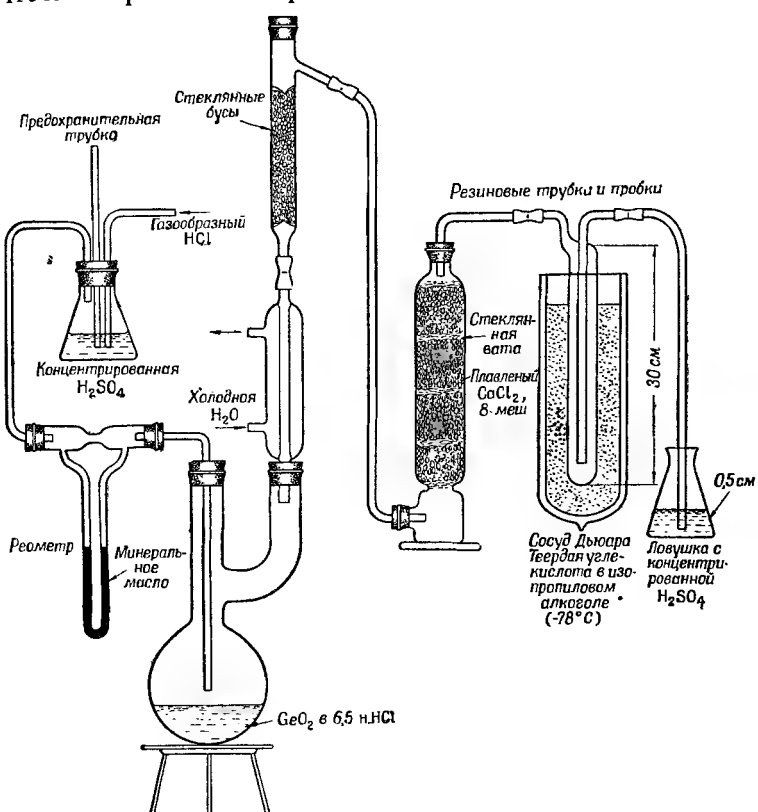


Рис. 7. Прибор для приготовления хлорида германия (4).

приемник. Во время превращения окиси германия в хлорид скорость тока хлористого водорода должна быть порядка 600—1000 *мл/мин*. К концу реакции скорость пропускания газа уменьшают до 300 *мл/мин* и сохраняют на этом уровне, пока не станет очевидным, что в колбе

больше не осталось ни окиси, ни хлорида германия. Реакция практически заканчивается через 45 мин. Однако для полного завершения реакции колбу продолжают нагревать еще в течение 15—30 мин. Повышая уровень охлаждающей смеси вокруг приемника, можно легко убедиться в том, содержится ли в проходящем газе хлорид германия. Выход 5—15 *мл* (94%). Получается сухой препарат, содержащий небольшое количестве растворенного хлористого водорода, который можно удалить, поместив вещество в эксикатор с безводным карбонатом натрия, и затем профильтровать и перегнать его в сухой сосуд [4]. После перегонки почти бесцветный жидкий хлорид германия можно сохранять в склянках с притертыми пробками, залитыми парафином.

СВОЙСТВА

Хлорид германия (4) представляет собой подвижную жидкость с d_{20}^{20} 1,879, кипящую при 83,1° [6] и замерзающую при —49,5°. На воздухе он дымит, в воде гидролизуется, в 6 н. растворе соляной кислоты устойчив, но растворим в незначительной степени. При повышении концентрации хлористого водорода хлорид германия становится менее растворимым [7]. Он растворим во многих органических растворителях, в том числе в бензоле и эфире. Его можно применять при проведении реакции Гриньяра и синтеза металлоорганических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Winkler*, J. prakt. Chem., **142**, 187 (1886).
2. *Lundin*, Trans. Am. Electrochem. Soc., **63**, 149 (1933).
3. *Atkenhead, Middleton*, Ind. Eng. Chem., Annal. Ed., **10**, 633 (1938).
4. *Tabern, Orndorff, Dennis*, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2039 (1925).
5. Неорганические синтезы, сб. I, Издатинлит, 1951.
6. *Booth, Morris*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 92 (1936).
7. *Allison, Müller*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2833 (1932).

31. ИОДИД ГЕРМАНИЯ (4)

$$GeO_2 + 4HJ \longrightarrow GeJ_4 + 2H_2O$$

Иодид германия (4) можно приготовлять непосредственно из элементарного германия [1], но более удобно

получать его из двуокиси, действуя на нее концентрированной иодистоводородной кислотой [2]. Вещество гидролизуется, если концентрация кислоты слишком понижается. При применении избытка азеотропной кислоты получается хороший выход. Процесс можно проводить в лабораторном стакане на воздухе [3], но более высокий выход получается, если вести реакцию в атмосфере инертного газа, предохраняющего иодистоводородную кислоту от окисления до свободного иода.

МЕТОДИКА

5 *г* двуокиси германия помещают в короткогорлую круглодонную колбу емкостью 125 *мл*, снабженную пришлифованным холодильником и имеющую выводную трубку для углекислого газа *. Воздух из системы удаляют, пропуская слабый ток углекислого газа, после чего вводят 10% избытка (28 *мл*) чистой бесцветной азеотропной иодистоводородной кислоты [4,5] и нагревают до слабого кипения. После кипячения в течение 10 мин. белая двуокись германия полностью превращается в массу, состоящую из яркокрасных кристаллов иодида германия. Нагревание усиливают и отгоняют образовавшуюся воду, пока вещество не станет почти сухим. Если смесь окажется перегретой, то может произойти разложение.

Содержимое колбы переносят с помощью изогнутой стеклянной палочки в тигель из пористого стекла и фильтруют при пониженном давлении. Красновато-оранжевое вещество утрамбовывают для возможно более полного удаления оставшейся кислоты. В растворе остается очень немного иодида германия, и фильтрат можно вылить или сохранить для последующего извлечения этого соединения. Кристаллическую массу сушат на воздухе при комнатной температуре или на паровой бане. Применение вакуум-эксикатора не рекомендуется ввиду летучести вещества.

После удаления оставшейся кислоты иодид германия можно очистить путем сублимации в вакууме, а еще

* Горлышко колбы должно быть по возможности широким, чтобы не затруднялось извлечение продукта реакции.

лучше — посредством перекристаллизации из хлороформа. Обычно он содержит небольшое количество исходной двуокиси. Выход составляет около 20 *г* чистого препарата (75%).

СВОЙСТВА

Иодид германия (4) имеет красновато-оранжевый цвет, кристаллизуется в кубической системе и плавится при 146°. Он разлагается при температуре выше 440°, легко сублимируется в вакууме при 100°, растворим в сероуглероде, бензоле, метиловом спирте, хлороформе и многих других органических растворителях. Иодид германия гидролизуется водой и растворяется в ней, образуя прозрачный бесцветный кислый раствор. Иодид нерастворим в концентрированной иодистоводородной кислоте; жидким аммиаком разлагается до амида германия (4).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dennis, Hance*, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2854 (1922).
2. *Laubengayer, Brandt*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 621 (1932).
3. *Tchakirian*, Ann. chim., [11], **12**, 428 (1939).
4. Неорганические синтезы, сб. I, Издатинлит, 1951, стр. 152.
5. Неорганические синтезы, сб. 1, Издатинлит, 1951, стр. 154.

32. БРОМИД ТИТАНА (4)

$$TiO_2 + 2C + 2Br_2 \longrightarrow TiBr_4 + 2CO$$

Бромид титана можно получать путем пропускания паров брома над нагретой смесью двуокиси титана и углерода [1] или при взаимодействии бромистого водорода с хлоридом титана (4), нагретым почти до температуры кипения [2]. Ниже приводится описание первого метода.

МЕТОДИКА

Прибор для получения бромида титана показан на рис. 8. *А* и *Б* — две промывные склянки, содержащие, соответственно, концентрированную серную кислоту и 180 *г* сухого брома. Трубка *В* для сожжения из стекла пирекс окружена электрическим нагревателем и соеди-

нена с колбой *Д* емкостью 500 *мл*, снабженной трубкой с ртутью для измерения температуры в процессе очистки вещества.

Тщательно приготовленную смесь 40 *г* двуокиси титана и 24 *г* угля, приготовленного из сахара (см. синтез 20), распределяют слоем в трубке *В* (в зоне нагрева). При температуре 300° через прибор пропускают углекислый газ (или азот) до тех пор, пока реактивы не станут совершенно сухими. Влагу, сконденсировавшуюся в *Г*,

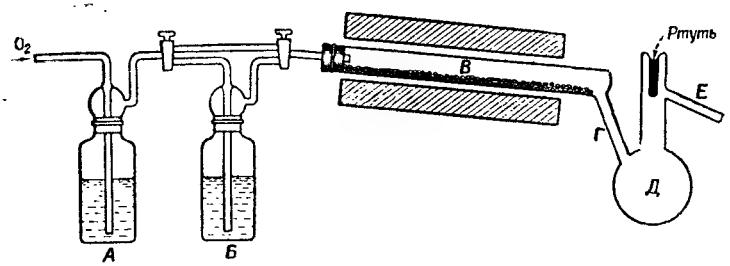


Рис. 8. Прибор для приготовления бромида титана (4).

удаляют, нагревая трубку пламенем. Затем к *Е* присоединяют осушительную трубку. Через склянки с бромидом пропускают углекислый газ и температуру реакционной смеси повышают до 600°. Твердый бромид титана (4), который конденсируется в *Г*, нагревают пламенем горелки, и он стекает в колбу *Д*.

В конце реакции избыток брома удаляют, пропуская ток углекислого газа. Сушильную трубку, соединенную с отводом *Е*, убирают и заменяют воздушным холодильником, который, в свою очередь, присоединяется к соответствующему приемнику. После продувания прибора углекислым газом колбу *Д* отпаивают в *Г* и вещество перегоняют. Собирают фракцию с температурой кипения приблизительно 230°. Выход 160 *г* (80%). Данные анализа $TiBr_4$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Ti	13,3	13,0
Br	86,6	87,0

СВОЙСТВА

Бромид титана представляет собой гигроскопическое кристаллическое янтарно-желтое вещество с d_4^{20} 3,25; т. пл. 39°; т. кип. 230°. Он растворим в хлороформе, четыреххлористом углероде, абсолютном эфире, абсолютном спирте и в бромистоводородной и соляной кислотах. Гидролизуется водой, полностью разлагается водными растворами оснований и аммиаком.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Baxter, Butler,* J. Am. Chem. Soc., **50**, 408 (1928).
2. *Olsen, Ryan,* J. Am. Chem. Soc., **54**, 2215 (1932).

33. БРОМИД ТИТАНА (3)

$$2TiBr_4 + H_2 \longrightarrow 2TiBr_3 + 2HBr$$

Бромид титана (3) [1] можно получить небольшими порциями нагреванием бромида титана (4) с титаном или ртутью в запаянной трубке при 300°. Это восстановление может происходить при комнатной температуре с применением ртути и раствора бромида титана (4) в бензоле. Бромид титана (3) можно успешно получать также при взаимодействии бромида титана (4) с водородом при 750° при условии, что продукты реакции будут охлаждаться для предотвращения разложения бромида титана (3):

$$2TiBr_3 \longrightarrow TiBr_2 + TiBr_4,$$

и обратной реакции:

$$2TiBr_3 + 2HBr \longrightarrow H_2 + TiBr_4$$

МЕТОДИКА

Применяемый для настоящего синтеза прибор (рис. 9) состоит из колбы *А* емкостью 50 *мл*, к которой припаяна трубка *Б* диаметром 30 *мм* и длиной 66 *см*; из стекла пирекс через центр этой трубки проходит трубка *В* диаметром 8 *мм*. Через трубку *Г* диаметром 4 *мм* пропускают холодную воду. Прибор помещают в электрическую печь длиной 33 *см* в слегка наклонном положении, чтобы конец охлаждающей трубки оказался в центре печки.

В колбу *А* наливают или перегоняют в атмосфере углекислого газа около 50 *г* бромида титана (4) *.

В прибор через трубку *И* пропускают водород, освобожденный от примеси кислорода пропусканием над платинированным асбестом при 300° (или медью при 425—450°) и просушенный серной кислотой, пока не будет вытеснен весь углекислый газ. Реакционную трубку нагревают таким образом, чтобы передняя часть имела

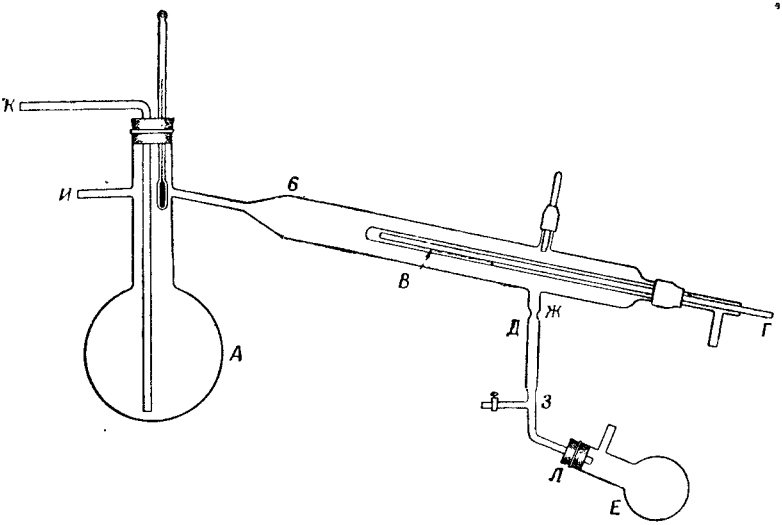


Рис. 9. Прибор для приготовления бромида титана (3).

температуру 750°, затем через трубку *К* в жидкий бромид титана (4) пропускают ток водорода со скоростью приблизительно 150 *мл/мин*. Температуру бромида титана поддерживают равной приблизительно 180° **, с таким расчетом, чтобы испарялось 15 *г* бромида в час.

* Можно применять азот, освобожденный от примеси кислорода пропусканием через медные стружки при температуре около 600°.

** Температура не может быть указана точно потому, что количество конденсирующегося бромида титана изменяется в зависимости от длины шейки колбы и трубки между горлышком колбы и нагретым участком реакционной трубки. Обычно температура поддерживается в пределах 150—180°.

В холодном конце трубки образуется блестящий черный очень компактный осадок трехбромистого титана (4) в виде черных игл и шестигранных пластинок. Различные типы кристаллов одного и того же вещества нередко получаются, когда синтез проводится при большом градиенте температур (как в данном случае). После того как будет получено достаточное количество вещества, вновь пропускают водород через трубку *И* и нагревание колбы прекращают. Печь охлаждают до 250° и прекращают пропускать воду. Избыток бромида титана, осевший в части прибора, охлаждаемой трубкой *Г*, начинает улетучиваться; все количество его, включая находящееся в части прибора, не помещенной в печь, и перед трубкой *Д*, нагревают пламенем горелки и перегоняют в колбу *Е*. После охлаждения реакционной трубки до комнатной температуры водород вытесняют из системы сухим углекислым газом. Продолжая пропускать ток углекислого газа через трубку *Б*, запаивают трубку в *З* (при этом слегка ослабляется резиновое соединение). Трубку *В* постепенно вынимают и весь осевший на ней трехбромистый титан переводят с помощью стеклянной палочки в трубку *Д*. Все вещество, упавшее на нижнюю стенку реакционной трубки, может быть также переведено в трубку *Д* после удаления аппарата из печи при перевертывании его и постукивании по стенкам. Для этой цели резиновая трубка, по которой подводится водород (после осушения его серной кислотой), должна иметь длину не менее 45 *см*. Трубку *Д* отпаивают в точке *Ж*, так что вещество остается в атмосфере углекислого газа.

Выход, считая на использованный бромид титана (4), высок, так как значительная часть не вступившего в реакцию бромида титана (4) может быть регенерирована. Количество бромида титана (3), получаемое за час при описанных выше условиях, составляет около 1 *г*. Данные анализа $TiBr_3$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Ti	16,6; 16,6	16,7
Br	82,9; 83,0	83,3

СВОЙСТВА

Бромид титана (3) кристаллизуется при описанных выше условиях в виде шестигранных пластинок или игл черного цвета. Под действием влажного воздуха он приобретает цвет от фиолетового до красного и растворяется в воде, образуя фиолетовый раствор. В вакууме, при температуре около 400°, вещество диссоциирует на бромид титана (2) и (4).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Young, Schumb,* J. Am. Chem. Soc., **72**, 4233 (1930).

34. ХЛОРТИТАНАТ-(4)-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ТИТАНА (4)

$$3TiCl_4 + 6C_5H_8O_2 \longrightarrow [Ti(C_5H_7O_2)_3]_2TiCl_6 + 6HCl$$

Состав вещества, полученного при попытках синтеза ацетилацетоната титана из хлорида титана (4) и ацетилацетона, выражается формулой $TiCl_2(C_5H_7O_2)_2$. Эта формула аналогична формуле двухлористого ацетилацетоната олова [1]. Однако соединение титана в некоторой степени похоже на соединение кремния $(C_5H_7O_2)_2SiCl_2$, которому ввиду сходства его свойств со свойствами солей придают формулу $[(C_5H_7O_2)_3Si]_2SiCl_6$. Это соединение ионизировано в спирте и уксусной кислоте, и его радикал $[SiCl_6]$ может быть замещен другими группами. Учитывая, что эти свойства в соединениях титана выражены не так ярко, как в соединениях кремния, образование $[Ti(C_5H_7O_2)_3]FeCl_4$[2] из предполагаемого двухлористого ацетилацетоната титана указывает на то, что последнему вполне может быть приписана формула $[Ti(C_5H_7O_2)_3]_2TiCl_6$.

МЕТОДИКА

А. Обезвоживание уксусной кислоты. 10 *мл* хлорида титана (4) добавляют к 200 *мл* ледяной уксусной кислоты для удаления присутствующего в последней некоторого количества воды. Затем эту смесь осторожно нагревают

в перегонной колбе, снабженной холодильником и приемником. Происходит энергичная реакция, в процессе которой образуются ацетат титана и хлористый водород. Некоторое количество жидкости может оказаться переброшенным в приемник.

После удаления хлористого водорода уксусную кислоту перегоняют и собирают в чистый приемник.

Б. Приготовление производного ацетилацетона. 10 *мл* ледяной уксусной кислоты, приготовленной, как описано в пункте А, помещают в коническую колбу, снабженную хлоркальциевой трубкой, и добавляют в атмосфере углекислого газа 3,2 *мл* свежеперегнанного хлорида титана (4). В охлажденную смесь вводят 6 *мл* ацетилацетона. После кипячения и охлаждения образуется красно-желтый кристаллический осадок. Выход 6,4 *г* (70%). Маточный раствор отделяют декантацией, кристаллы несколько раз промывают петролейным эфиром и высушивают в атмосфере углекислого газа. Полученное вещество перекристаллизовывают из 12 *мл* кипящей ледяной уксусной кислоты. Выход 5 *г* (54%). Данные анализа $[Ti(C_5H_7O_2)_3]_2TiCl_6$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Ti	15,1	15,1
Cl	21,1	22,3

СВОЙСТВА

Хлортитанат ацетилацетоната титана растворим в неводных растворителях, например бензоле и хлороформе, и лишь слабо растворим в холодной ледяной уксусной кислоте. Он полностью разлагается водой на ацетилацетон, гидрат окиси титана и соляную кислоту. Когда уксуснокислый раствор соединения титана добавляют к раствору хлорида железа (3), то осаждается красное кристаллическое вещество состава $[Ti(C_5H_7O_2)_3]FeCl_4$ [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rosenheim, Loewenstamm, Singer,* Ber., **36**, 1833 (1903).
2. *Dilthey,* Ann., **344**, 300 (1906).
3. *Dilthey,* Ber., **37**, 589 (1904).

35. АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ЦИРКОНИЯ

$$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + 4C_5H_8O_2 + H_2O + Na_2CO_3 \longrightarrow Zr(C_5H_7O_2)_4 \cdot 10H_2O + 2NaCl + CO_2$$

Ацетилацетонат циркония был впервые приготовлен Бильтцем и Клинчем [1] из нитрата циркония и ацетилацетоната натрия в водном растворе. Он выкристаллизовывался из слабокислого раствора в виде соединения, содержащего 10 молекул воды. Затем его обезвоживали многократной перекристаллизацией из спирта. Хевеши и Леджструп [2] позднее разработали метод получения ацетилацетоната гафния, который оказался применимым и для синтеза ацетилацетоната циркония. Этот метод применяется в описываемом ниже синтезе.

МЕТОДИКА

А. Очистка хлорокиси циркония. Имеющуюся в продаже хлорокись циркония, содержащую 8 молекул кристаллизационной воды, перекристаллизовывают по следующему способу [3]: 25 *г* вещества растворяют в 100 *мл* воды, к которой добавлено 6 *мл* концентрированной соляной кислоты. Раствор нагревают до 70° и фильтруют. Фильтрат концентрируют до объема 75 *мл* и охлаждают без перемешивания. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора отсасыванием и промывают на фильтре холодным раствором, состоящим из смеси спирта и концентрированной соляной кислоты (1 : 1). Выход 10 *г* очищенного препарата. Дополнительное количество (7 *г*) можно получить из маточного раствора путем дальнейшего концентрирования и кристаллизации.

Б. Приготовление ацетилацетоната циркония. 5,8 *г* кристаллической хлорокиси циркония растворяют в 50 *мл* воды и раствор охлаждают до 15°. Добавляют 10 *г* ацетилацетона к 50 *мл* 10-процентного раствора карбоната натрия и перемешивают смесь до исчезновения верхнего слоя. После охлаждения раствора в холодной воде и фильтрования его постепенно добавляют при перемешивании к раствору хлорида. Реакционную смесь охлаждают льдом в течение 1 часа. Образовавшийся кристаллический

ацетилацетонат циркония, содержащий 10 молекул кристаллизационной воды, отфильтровывают с помощью воронки Бюхнера и промывают холодной водой. Выход 4,6 *г*. Неразбавленный маточный раствор охлаждают льдом в течение 24 час. для получения дополнительного количества ацетилацетоната. Таким способом можно получить в общей сложности около 5 *г* сырого препарата, содержащего небольшое количество гидрата окиси циркония.

Сырой препарат растворяют в минимальном количестве бензола (около 25 *мл*) и нерастворившуюся гидроокись отделяют фильтрованием. Безводный ацетилацетонат осаждают добавлением к фильтрату петролейного эфира.

СВОЙСТВА

Ацетилацетонат циркония, содержащий 10 молекул кристаллизационной воды, выветривается на воздухе и может быть полностью обезвожен в вакууме при давлении 0,1 *мм* рт. ст. Безводная соль медленно сублимируется в вакууме, причем приблизительно при 140° незначительно разлагается. При 194,5—195° соль плавится с разложением. Ацетилацетонат реагирует со спиртом [2]. В других органических растворителях при 25° он растворяется в следующих количествах (на 1 *л*): в сероуглероде — 30 *г*, в четыреххлористом углероде — 47 *г*, в ацетилацетоне — 56 *г*, в бромистом этилене — 44 *г*, в бензоле приблизительно 200 *г*. Раствор как гидрата, так и безводного соединения в сероуглероде по истечении некоторого времени окрашивается в красный цвет. Растворы ацетилацетоната гафния обнаруживали такое же свойство, чего нельзя сказать о соответствующем соединении тория.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Biltz, Clinch,* Z. anorg. Chem., **40**, 218 (1904).
2. *Hevesy, Lögstrup,* Ber., **59**, 1890 (1926).
3. *Schumb, Pittman,* частное сообщение.

36. АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ТОРИЯ

$$Th(NO_3)_4 + 4C_5H_8O_2 + 4NH_3 \longrightarrow 4NH_4NO_3 + Th(C_5H_7O_2)_4$$

Ацетилацетонат тория был впервые описан Урбеном [1, 2]. Он был получен в результате взаимодействия

спиртового раствора ацетилацетона со свежеосажденным гидратом окиси тория, а также в результате обменной реакции между ацетилацетонатом натрия и солью тория, например нитратом тория. Сырой препарат очищали сублимацией и кристаллизацией из хлороформа. Бильтц [3, 4], который впоследствии определил атомный вес тория, пользуясь ацетилацетонатом, добавлял раствор ацетилацетона в водном аммиаке к раствору нитрата тория и перекристаллизовал осадок из спирта.

МЕТОДИКА

К 25 *г* свежеперегнанного ацетилацетона, суспендированного в 25 *мл* воды, добавляют по каплям из бюретки 6 н. раствор аммиака, при помешивании, до полного растворения. Этот раствор смешивают с раствором, содержащим 25 *г* нитрата тория в 200 *мл* воды, и добавляют по каплям 6 н. раствор аммиака до щелочной реакции на лакмус. Осадок ацетилацетоната тория отделяют фильтрованием, промывают и сушат на воздухе. Выход 26 *г*.

Соединение очищают сублимацией в высоком вакууме. Трубку из стекла пирекс длиной 20 *см* и диаметром 20 *мм* припаивают к трубке длиной 30 *см* и диаметром 12 *мм*, к наружному концу которой присоединен короткий отрезок трубки диаметром 8 *мм*. В месте соединения двух первых трубок помещают пробку из стеклянной ваты. 5 *г* сырого ацетилацетоната помещают в первую трубку, которую затем запаивают на расстоянии 15 *см* от места соединения. После равномерного распределения вещества вдоль трубки систему присоединяют к насосу для получения высокого вакуума и помещают в электрическую печь муфельного типа таким образом, чтобы часть трубки со стеклянной ватой находилась в зоне нагрева по крайней мере на 7,5 *см*. Температуру печи постепенно доводят до 160° и при этой температуре проводят сублимацию, для которой требуется несколько часов. Эта температура значительно ниже температуры плавления соединения. Получаются бесцветные кристаллы с температурой плавления 170,8—171° (исправл.). Выход 4,8 *г*.

При слишком высокой температуре сублимации под основной массой препарата собирается маслянистое вещество, образующееся вследствие разложения и загрязняющее препарат. Соединение хорошо очищается кристаллизацией из спирта при условии, что кристаллы будут удалены из маточного раствора после его охлаждения [3]. Соединение можно кристаллизовать из бензола, толуола или хлороформа, в которых оно очень хорошо растворимо. Его можно также осаждать из этих растворов петролейным эфиром.

При перекристаллизации из толуола 25 *г* ацетилацетоната тория растворяют в 100 *г* толуола. Небольшое количество нерастворившегося суспендированного вещества удаляют, смешивая раствор с несколькими граммами животного угля и отфильтровывая остаток. Чистый бледно-желтый фильтрат охлаждают в течение нескольких часов до —78° смесью твердой углекислоты с ацетоном. Ацетилацетонат отделяют в виде массы небольших белых кристаллов, которую отфильтровывают на воронке Бюхнера, предварительно охлажденной порошкообразным сухим льдом и промытой небольшим количеством толуола при —78°. Т. пл. 171,5°. Выход 15 *г* (60%).

СВОЙСТВА

Ацетилацетонат тория нерастворим в воде и растворим во многих органических растворителях. Действием кислот он превращается в ацетилацетон и ториевую соль данной кислоты. Давление его паров [5] при 100 равно $3{,}2 \pm 0{,}3 \cdot 10^{-4}$ *мм*. Молекулярный вес ацетилацетоната тория был определен в четыреххлористом углероде и других органических растворителях. По данным Бильтца, он образует соль аммония $[Th(C_5H_7O_2)_4]_2 \cdot NH_3$ и образует аналогичное соединение при взаимодействии с анилином, которое может быть перекристаллизовано из эфира.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Urbain*, Bull. soc. chim., [3], **15**, 338, 347 (1896).
2. *Urbain*, Ann. chim. phys., [7], **19**, 223 (1900).
3. *Biltz*, Ann., **331**, 340 (1904).
4. *Biltz, Clinch*, Z. anorg. Chem., **40**, 218 (1904).
5. *Young, Goodman, Kovitz*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 876 (1939).

37. ОКИСЬ АЗОТА

$$2NaNO_2 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Fe_2[SO_4]_3 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + 2NO$$

Более или менее чистую окись азота получают в результате действия различных восстановителей на азотную или на азотистую кислоту. Описанный ниже метод основан на взаимодействии подкисленной сернокислой закиси железа с нитритом натрия и обеспечивает получение почти чистой окиси азота. Небольшие количества высших окислов азота и углекислый газ (из углекислого натрия, содержащегося в виде примеси в нитрите) удаляют с помощью щелочей, содержащихся в уравнительном сосуде и трубке для очистки. Ничтожные следы закиси азота и азота могут мешать лишь в немногих случаях при применении окиси азота.

МЕТОДИКА

Для получения окиси азота удобен прибор, изображенный на рис. 10. В качестве приемника и генератора применяют колбы емкостью 500 или 750 *мл*.

Открывают краны и через уравнительный сосуд вводят 6 н. раствор едкого натра в количестве, достаточном для заполнения приемника. Измерительную бюретку наполняют водой и закрывают винтовой зажим, когда уровень воды достигает нулевой метки.

Приготовляют следующие растворы:

1) 278 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 55 *мл* 6 н. раствора H_2SO_4 в 1 *л* раствора;

2) 69 *г* $NaNO_2$ в 1 *л* раствора.

В реакционную колбу вводят около 20 *мл* воды. Затем в соответствующие капельные воронки наливают по 10 *мл* первого и второго растворов.

Уравнительный сосуд опускают и реактивы вводят в реакционную колбу (генератор). Затем поднимают уравнительный сосуд. Происходит быстрое образование

более 200 *мл* окиси азота. Первым двум порциям газа дают выйти через капельные воронки (чтобы не загрязнить зерен едкого натра). Добавляют новые порции реактивов. Поскольку реакция замедляется по мере накопления в генераторе отработанной жидкости, то каждый раз, когда генератор оказывается наполненным на одну треть, жидкость отбирают, оставляя 20 *мл*.

Прибор можно применять как для непрерывного, так и для эпизодического получения окиси азота. Иногда

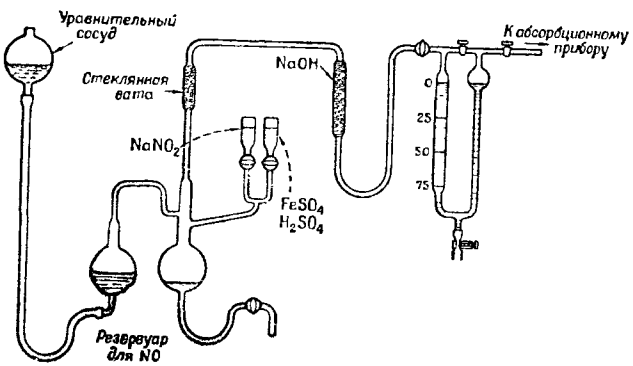


Рис. 10. Прибор для приготовления окиси азота.

к нему присоединяют прибор, содержимое которого медленно поглощает окись азота. Если требуется, чтобы газ был сухим, его можно осушить пропусканием через трубку, наполненную фосфорным ангидридом.

Указания по пользованию прибором для измерения объема газа приведены в синтезе 22.

СВОЙСТВА

Окись азота представляет собой бесцветный газ, обладающий следующими физическими свойствами:

Температура плавления	—163,6°
Температура кипения	—151,7°
Плотность (жидкости)	1,269 (при температуре кипения)
Критическая температура	—94°
Критическое давление	65 *атм*
Теплота диссоциации ($N_2 + O_2$) . . .	—21 *ккал*

Молекула окиси азота содержит нечетное число электронов и является парамагнитной. Окись азота слабо растворима в воде: в 100 объемах воды растворяются 4,7 объема газа при 20° и 1 *атм*.

Окись азота активно реагирует с кислородом, образуя при обычных температурах двуокись азота бурого цвета. Ионы некоторых металлов образуют с окисью азота комплексные ионы. Она может также замещать CO в карбонилах некоторых металлов.

38. АМИД НАТРИЯ

$$2NH_3\ (\text{жидк.}) + 2Na \longrightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

За последние годы амид натрия становится все более необходимым в качестве реактива для органических синтезов. Его получение, свойства и применение были подробно описаны [1]. Амид натрия приготовляют в больших количествах для получения цианида натрия, азида натрия и индиго, но он не поступает в чистом виде в продажу и потребляется непосредственно там, где производится. Несчастные случаи при работах с амидом натрия объясняются: 1) высокой активностью амида натрия, 2) неправильным способом производства или 3) разложением вследствие неправильного хранения. Есть все основания полагать, что амид натрия не является неустойчивым соединением.

При непосредственном действии чистого газообразного аммиака на чистый натрий получается амид натрия высокой степени чистоты [2]. В большинстве случаев предпочитают применять препарат, полученный путем каталитической реакции натрия с жидким аммиаком при его нормальной температуре кипения, так как: 1) он имеет дисперсную форму, 2) всегда свободен от гидрида натрия и металлического натрия и 3) его можно в случае необходимости освободить от аммиака. Хорошо известно, что реакция щелочных металлов с жидким аммиаком катализируется многими металлами и окислами металлов [3]. Когда металл, играющий роль катализатора, образуется в дисперсной фазе непосредственно в растворе путем восстановительного действия натрия,

каталитическая активность металла весьма высока [4]. Этот метод нашел широкое применение [5—9]. Описанный ниже способ не требует специального оборудования.

МЕТОДИКА

Прибор. Прибор состоит из трехгорлой колбы, снабженной мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником (рис. 11). Размер реакционной колбы зависит от требуемого количества препарата и от мощ-

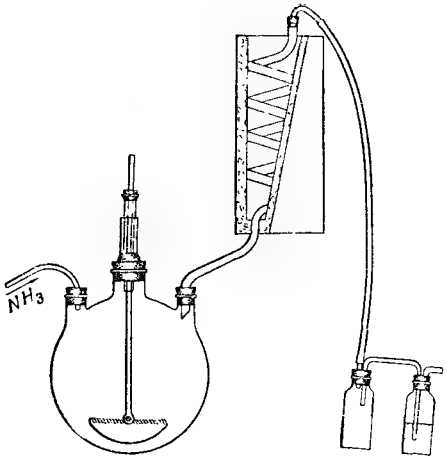


Рис. 11. Прибор для приготовления амида натрия.

ности имеющейся мешалки. Обычно колбу наполняют не больше чем на три пятых ее объема жидким аммиаком, которого требуется по 1 *л* на каждые 4—10 молей натрия. Поскольку по мере образования нерастворимого амида возрастает трудность перемешивания смеси, не следует применять слишком концентрированный раствор натрия. Лопасти мешалки могут представлять собой стеклянные петли; может применяться также проволочная мешалка Гершберга [10] из прочного нержавеющего металла. Холодильник окружают сухим льдом в раство-

рителе — ацетоне или метиловом спирте. Холодильник состоит из вертикальной трубчатой спирали (внутренний диаметр не менее 12 *мм* и шаг не менее 1 : 7), находящейся внутри цилиндрической открытой сверху двухстенной оболочки. Образцы холодильников изображены на рис. 12 (двойная спираль) и рис. 13 (кольцевой). Трубка должна быть сделана из материала, устойчивого против воздействия как влажного аммиака, так и кисло-

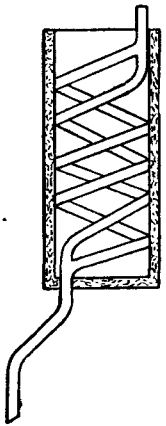


Рис. 12. Холодильник с двойной спиралью.

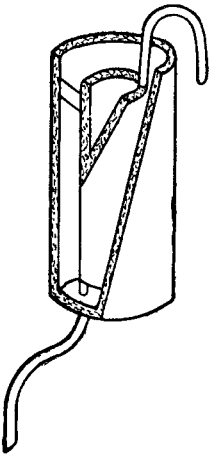


Рис. 13. Холодильник кольцевого типа.

рода. Из обычно употребляемых металлов наиболее подходит олово.

Медь не подходит по своим химическим свойствам, свинец слишком мягок. Можно применять стекло, если принимаются меры предосторожности против его поломки и если невысокая теплопроводность стекла не мешает проведению опыта. Трубка, идущая к реакционной колбе, представляет собой продолжение спирали.

Двухстенную оболочку можно сделать из двух металлических банок (можно применять жестяные банки, если на них не имеется пятен ржавчины), разделенных каким-либо хорошим изоляционным материалом,

например стеклянной ватой. Припаивание спирали в том месте, где она проходит через рубашку, следует производить с большой осторожностью, так как температура плавления олова близка к температуре плавления припоя. Для предотвращения постепенного сплющивания применяемой оловянной спирали ее прикрепляют к верхней части рубашки. Промежуток между банками закрывается сверху с помощью металла и припоя или обожженным гипсом. Следует принять меры предосторожности, а именно: немедленно удалять жидкость из рубашки после каждого процесса и содержать холодильник сухим, когда он не в работе. При соблюдении этих условий холодильник оказался в хорошем состоянии после 1,5 лет работы, в течение которых было проведено около 100 реакций с жидким аммиаком *.

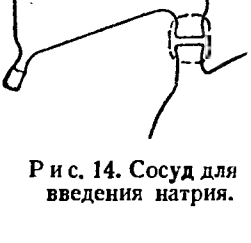


Рис. 14. Сосуд для введения натрия.

Во время реакции нижняя часть колбы должна быть окружена каким-либо хорошим изоляционным материалом, например магнезией, асбестом или опилками. Ухудшение видимости можно устранять, смывая иней спиртом и применяя яркое освещение.

Если тяга не очень хороша, следует принять меры для удаления больших объемов выделяющегося водорода. Его выделение можно наблюдать в барботере, наполненном минеральным маслом или концентрированным водным раствором аммиака. Вода для этой цели не подходит, так как она была бы втянута внутрь прибора.

В случае необходимости может быть применен специальный сосуд для введения натрия (рис. 14), в котором содержится все количество натрия, необходимое для реакции, причем натрий можно вводить постепенно. Этот сосуд присоединяют к реакционной колбе с помощью короткого отрезка резиновой трубки. Один из боковых

* Можно вообще отказаться от применения холодильника, однако это затрудит работу с аммиаком и приведет к понижению выхода амида.

тубусов, изображенных на рисунке, позволяет вводить стеклянную палочку для устранения возможных пробок в горле, а другой облегчает промывку и сушку натрия в самом сосуде.

Измельчение натрия. Натрий нарезают под слоем минерального масла кубиками (такого размера, чтобы они проходили через один из небольших тубусов колбы) и помещают их в цилиндр, наполненный петролейным эфиром. Петролейный эфир сливают и кубики высушивают током сухого азота или газообразного аммиака, подводимым ко дну сосуда. 450 *г* натрия можно легко измельчить и высушить в течение получаса.

Загрузка реакционной колбы растворителем. Рубашку холодильника наполняют грубо измельченным сухим льдом и медленно добавляют ацетон (около $^1/_5$ объема рубашки). Время от времени, по мере надобности, добавляют сухой лед *, проталкивая его вниз с помощью палочки. Жидкий аммиак ** наливают в колбу с такой скоростью, чтобы весь испаряемый аммиак конденсировался без потерь. После приливания необходимого количества аммиака пробку с отводной трубкой заменяют глухой пробкой.

При применении газообразного аммиака, сжижаемого затем в реакционной колбе, обеспечивается отсутствие суспендированного вещества и растворенных солей, но увеличиваются время и количество расходуемого сухого льда. Чтобы избежать следов влаги, следует применять аммиак, который хранился над натрием [11]. Сухой газообразный аммиак необходимо пропускать в течение нескольких минут через холодильник, прежде чем его сжижать охлаждением с помощью сухого льда и ацетона. В этом случае отводная трубка от холодильника должна быть соединена с трубкой, содержащей

---

* Для реакции 453 *г* натрия с тремя литрами аммиака в пятилитровой колбе расходуется около 13,5 *кг* сухого льда.

** Жидкий аммиак можно извлекать из обычного баллона, установив его вверх дном или наклонив таким образом, чтобы внутренний конец сифонной трубки оказался погруженным в жидкость. Отводная трубка может быть изготовлена из металла (например, чистой меди), стекла и даже резины.

окись бария для поглощения влаги из воздуха, который будет засасываться, когда начнется сжижение аммиака.

Приготовление катализатора. На каждый моль вводимого в реакцию натрия к жидкому аммиаку добавляют, на мгновение открывая пробку, 0,2—0,3 *г* $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в виде грубого порошка (при этом принимают меры предосторожности от попадания влаги в реакционную колбу). Смесь реактивов энергично перемешивают в течение 5—10 мин. для возможно лучшего диспергирования продуктов разложения нитрата железа (3) аммиаком. Добавляют 0,5—0,9 *г* чистого натрия и продолжают перемешивать смесь с меньшей скоростью.

Реакция заканчивается, когда раствор окрашивается в синий цвет (цвет растворенного натрия). Синий цвет раствора может быть замечен в тех местах, где жидкость дает брызги на стенки, так как реакционная смесь является светонепроницаемой из-за выделяющегося при реакции железа.

Скорость образования амида натрия удваивается или утраивается, если каталитическая смесь содержит перекись натрия, которая действует в качестве промотора. Перекись натрия может быть получена следующим образом: стеклянную трубку глубоко погружают в реакционную смесь и через нее быстро пропускают ток сухого воздуха в течение 15—25 сек. При медленном токе воздуха образуется смесь амида натрия и едкого натра (продукты разложения окиси натрия аммиаком) *.

Приготовление амида натрия. Когда катализатор получен, натрий добавляют порциями по 1—3 моля, в зависимости от мощности обратного холодильника (чтобы жидкий аммиак не увлекался выходящими газами).

---

* Другие металлы — кобальт, никель и платина — оказались также пригодными, но в меньшей степени, чем железо [4]. Наблюдались широкие колебания степени активности железного катализатора при незначительных видоизменениях процесса. Существенное значение имеет степень дисперсности соединений железа до их восстановления натрием. Иногда представляет затруднение удаление коллоидного железного катализатора из жидкого продукта реакции (например, замещенного ацетилена), проводимой в растворе жидкого аммиака. При сушке амида происходит выделение железа в виде хлопьев, которые могут быть затем легко удалены из жидкого продукта промыванием разведенной кислотой.

Каждый раз, когда натрий оказывается израсходованным, образование водорода (наблюдаемое во внешнем барботере) внезапно прекращается. В течение всей реакции мешалка работает медленно. Но когда последняя порция натрия оказывается израсходованной, мешалку следует поднять до уровня поверхности и в течение нескольких минут производить размешивание с большой скоростью, для того чтобы смыть и разрушить натрий, осевший с брызгами на стенки и верхнюю часть колбы. Натрий обычно самовоспламеняется и, кроме того, может загрязнить полученный продукт. Амид натрия почти нерастворим в жидком аммиаке и выделяется в форме зернистого осадка.

Если требуется получить свободный от аммиака сухой амид, мешалку и холодильник удаляют и закрывают плотными резиновыми пробками, одна из которых снабжена отводной трубкой. Некоторое количество катализатора и более растворимых примесей можно удалить простым декантированием находящейся сверху жидкости, с которой далее необходимо весьма осторожно обращаться. Реакционную колбу помещают на ночь в хорошо вентилируемый вытяжной шкаф для испарения аммиака *. Испаряющийся аммиак предотвращает доступ воздуха к амиду, но в качестве дополнительной меры предосторожности может быть применена осушительная трубка, наполненная окисью бария. На следующий день остаток в течение 10—30 мин. выдерживают в вакууме. Затем амид натрия раздробляют с помощью палочки, введенной через центральный тубус (при этом через боковой тубус пропускают сухой газообразный азот).

Свежеприготовленный амид натрия легко превращается в порошкообразную массу кристаллов, напоминающую тонкий песок светлого цвета, в отличие от черного, который он имел до извлечения из аммиака.

При хранении амид натрия необходимо защищать от воздуха и влаги. Для этой цели его помещают в бутыли, наполненные сухим азотом, и заливают парафином. Приготовленный таким путем амид натрия хранится в тече-

* Для ускорения испарения колбу можно извлечь из охладительной смеси или даже подогреть током теплого воздуха.

ние длительного времени без изменения. Если данная порция амида не должна быть применена немедленно или целиком, ее следует поместить в несколько небольших сосудов. Сосуды должны быть из светлого стекла, и амид, начавший желтеть (вследствие окисления), необходимо немедленно удалять. Лучше всего уничтожать амид, выбрасывая его в большое количество воды на открытом воздухе. (При этом следует соблюдать осторожность. Окислившиеся порции препарата могут взрываться при нагревании. Однако при надлежащем хранении амид натрия является вполне устойчивым.)

По такому же способу можно приготовлять амид лития [12] и амид калия [13].

СВОЙСТВА

См. Неорганические синтезы, сб. I, Издатинлит, 1951, стр. 77.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bergestrom, Fernelius,* Chem. Rev., **12**, 43—179 (1933); **20**, 413—481 (1937).
2. Неорганические синтезы, сб. 1, Издатинлит, 1951, стр. 75.
3. *Franklin,* J. Am. Chem. Soc., **27**, 831 (1905).
4. *Vaughn, Vogt, Nieuwland,* J. Am. Chem. Soc., **56**, 2120 (1934).
5. *Bried, Hennion,* J. Am. Chem. Soc., **59**, 1310 (1937).
6. *Campbell, Campbell, Eby,* J. Am. Chem. Soc., **60**, 2882 (1938).
7. *Zoss, Hennion,* J. Am. Chem. Soc., **63**, 1151 (1941).
8. Ам. пат. 2106180, 2106181, 2106182, 2125384, 2194363.
9. *Shreve, Rothenberger,* Ind. Eng. Chem., **29**, 1361 (1937).
10. *Hershberg,* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 313 (1936).
11. *Johnson, Fernelius,* J. Chem. Education, **6**, 441 (1929).
12. *Campbell, Campbell,* Proc. Indiana Acad. Sci., **50**, 123 (1940).
13. *McCusker, Vogt,* J. Am. Chem. Soc., **59**, 1307 (1937).

39. АЗИД АММОНИЯ

А. $NH_3 + HN_3 \longrightarrow NH_4N_3$

Б. $NaN_3 + NH_4NO_3 \longrightarrow NH_4N_3 + NaNO_3$

Азид аммония был впервые получен Курциусом [1], который насыщал спиртовый раствор диазогиппурамида газообразным аммиаком и осаждал чистый азид аммония добавлением эфира. Курциус [2] приготовлял также азид

аммония действием горячего спиртового раствора аммиака на некоторые азиды кислот $RCON_3$. Броуном и его сотрудниками были предложены два метода, которые не требуют применения органических соединений. Эти методы основаны на: (А) нейтрализации азотистоводородной кислоты в эфирном растворе газообразным аммиаком [3] и (Б) реакции между сухим азидом натрия и солью аммония при сравнительно высокой температуре [4].

МЕТОДИКА А

Раствор азотистоводородной кислоты в эфире приготовляют по способу, описанному ранее [5]. 50 *мл* этого раствора доводят до объема 500 *мл* добавлением абсолютного этилового эфира и охлаждают смесью соли и льда. Чистый сухой газообразный аммиак медленно пропускают через этот раствор до прекращения выделения осадка. Эту операцию следует проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафе.

Выпавший азид аммония отфильтровывают и переносят в вакуум-эксикатор, который периодически эвакуируют и наполняют сухим воздухом до полного испарения эфира. Выход 4,1 *г* (74%). Препарат обладает высокой степенью чистоты.

МЕТОДИКА Б

Эту методику следует применять для получения азида аммония в количествах, не превышающих указанные ниже.

Сухую смесь из 6 *г* нитрата аммония и 5 *г* азида натрия помещают в колбу емкостью 200 *мл*. Можно применять также и другие эквимолекулярные количества обеих солей, но общий вес не должен превышать 10—15 *г*, во избежание несчастных случаев. Хотя до сих пор, насколько известно, не происходило взрывов при работе по этой методике с указанными количествами, рекомендуется, чтобы лаборант был все время защищен металли-

ческим или деревянным щитом с небольшим смотровым окошком из небьющегося стекла *.

Колбу, содержащую сухую смесь, устанавливают в горизонтальном положении в газовой печи. Удобную печь можно сделать из старой пневматической ванны, вырезав в ней с одной стороны отверстие и поместив сверху асбестовую пластину. Колбу — приемник для сублимирующегося азида аммония — помещают в аналогичном положении вне печи, причем ее тубус вводится через отверстие внутрь печи, встык с реакционной колбой. Рекомендуется по возможности более плотное соединение посредством стеклянного шлифа. Можно воспользоваться и иной конструкцией аппарата, при условии, что тубусы обеих колб будут находиться внутри печи во избежание засорения вследствие конденсации сублимата.

Температуру постепенно повышают в течение 15 мин. до 200° и поддерживают на этом уровне до завершения реакции. Если исходная смесь весит 11 *г*, реакция продолжается несколько часов; для 2 *г* смеси реакция обычно заканчивается в течение 30 мин.

Мюллер показал, что добавление небольшого количества воды значительно понижает температуру реакции [6].

Выход составляет от 85 до 95%, причем азид аммония обладает высокой степенью чистоты.

Вместо нитрата аммония можно пользоваться сульфатом аммония, но в этом случае температуру нужно повысить примерно до 300°.

СВОЙСТВА [7—12]

Азид аммония представляет собой белую кристаллическую соль. В 100 *мл* растворителя при 20° азид аммония растворяется в следующих количествах: в воде — 20 *г*, в метиловом спирте — 3,3 *г*, в этиловом спирте — 1,06 *г*, в эфире — 0,006 *г*, в бензоле — 0,003 *г*. Он кристаллизуется из водных растворов в безводной форме,

* При проверке этого метода синтеза было обнаружено, что при работе с большими количествами веществ взрыв происходит при температурах ниже тех, при которых обычно проводятся опыты с небольшими количествами. Например, порция в 50 *г* взорвалась при 158°.

обладает сравнительно высоким давлением паров и сублимируется при 133° без плавления. Он является одним из наиболее устойчивых азидов, однако детонирует с большой скоростью. Обычно он чрезвычайно бурно детонирует при нагревании в запаянной трубке, чего не наблюдается при нагревании на открытом воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Curtius*, Ber., **23**, 3023 (1890).
2. *Curtius*, Ber., **29**, 759 (1896).
3. *Browne, Houlehan*, J. Am. Chem. Soc., **33**, 1742 (1911).
4. *Frierson, Browne*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2384 (1934).
5. Неорганические синтезы, сб. I, 1951, стр. 78.
6. *Muller*, герм. пат. 637781 и 640004, 1936.
7. *Frost, Cothran, Browne*, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3516 (1933).
8. *Browne, Houlehan*, J. Am. Chem. Soc., **35**, 649 (1913).
9. *Browne, Holmes*, J. Am. Chem. Soc., **35**, 672 (1913).
10. *Browne, Holmes, King*, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1769 (1919).
11. *Howard, Friedrichs, Browne*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2332 (1934).
12. *Audrieth*, Chem. Revs., **15**, 169 (1934).

40. АЗИД КАЛИЯ

(АЗИД НАТРИЯ)

Ранее было описано приготовление азида калия из водного раствора едкого кали и азотистоводородной кислоты [1]. Приготовление азотистоводородной кислоты всегда представляет опасность ввиду того, что она взрывчата и оказывает вредное физиологическое действие. Вследствие этого применяется метод, основанный на реакции гидразина с азотистой кислотой.

Вместо азотистой кислоты можно также применять этилнитрит [2], амилнитрит [3, 4] и другие алкилнитриты [5] в водном или спиртовом растворе в присутствии едкого кали или алкоголята калия. В описанном ниже методе применяется бутилнитрит. Его легче приготовлять и с ним проще работать, чем с этилнитритом. Этот метод можно применять также для приготовления азида натрия.

МЕТОДИКА

А. БУТИЛНИТРИТ [5]

$$2C_4H_9OH + 2NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2C_4H_9ONO + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

В 60 *мл* воды вливают 87 *мл* концентрированной серной кислоты (1,5 моля H_2SO_4). Смесь охлаждают до 0° в ванне из смеси соли и льда и, поддерживая эту температуру, добавляют постепенно 222 *г* (3 моля) бутилового спирта при постоянном перемешивании. Затем, в течение часа эту смесь вводят под поверхность холодного (0°) раствора 228 *г* (3,3 моля) нитрита натрия в 900 *мл* воды, находящегося в сосуде емкостью 1,5 *л*. Раствор нитрата при добавлении смеси бутилового спирта и серной кислоты следует охлаждать смесью соли и льда и тщательно перемешивать во избежание образования вязкой эмульсии.

Бутилнитрит образует желтый маслянистый слой, всплывающий на поверхность водного раствора. Этот слой * отделяют и сырой препарат трижды промывают порциями по 60 *мл* раствора, содержащего 45 *г* хлорида натрия и 5 *г* бикарбоната натрия в 180 *мл* воды. Препарат просушивают над безводным сульфатом натрия. Выход составляет 270—289 *г* (87—93%).

Б. АЗИД КАЛИЯ

$$C_4H_9ONO + N_2H_4 \cdot H_2O + KOH \longrightarrow KN_3 + C_4H_9OH + 3H_2O$$

Сперва приготовляют раствор 65—70 *г* едкого кали в 500 *мл* абсолютного этилового спирта. Растворение при комнатной температуре проходит крайне медленно и потому смесь подогревают. Для осаждения нерастворимых в спирте примесей лучше применять высокий цилиндр, а затем декантировать чистый раствор в 1-литровую круглодонную колбу, соединенную с холодильником по-

* Если образуется эмульсия, то рекомендуется отделить верхний слой бутилнитрита и добавить некоторое количество воды к нижнему слою, в результате чего произойдет дополнительное отделение нитрита.

средством стеклянного шлифа *. К раствору добавляют 60 *г* (1 моль) технического 85-процентного раствора гидразингидрата **. Смесь слегка подогревают на паровой бане и добавляют 15 *г* бутилнитрита в качестве затравки. Затем колбу с присоединенным к ней холодильником снимают с паровой бани и вводят дополнительно 110 *г* бутилнитрита (суммарное количество которого будет доведено таким образом до 125 *г*, или 1,2 моля) с такой скоростью, чтобы смесь слегка кипела. Обычно эта операция продолжается приблизительно 1 час. Затем колбу вновь нагревают на паровой бане в течение 15 мин. для завершения реакции. Во время реакции из раствора выпадает азид калия. Колбу охлаждают в бане со льдом. Твердое вещество отфильтровывают, промывают четырьмя порциями по 50 *мл* холодного абсолютного этилового спирта, а затем двумя порциями абсолютного эфира (125 и 100 *мл*). Препарат сушат на воздухе при 55—60°. Выход 63—69 *г* (78—84%).

Этот препарат оказывается достаточно чистым для большинства целей (98,9% KN_3). Однако, в случае необходимости, его можно очистить путем растворения в воде и повторного осаждения добавлением этилового спирта [1]. Еще 6—8 *г* азида калия, содержащего примеси, можно получить упариванием маточного раствора до 100 *мл* с последующим охлаждением и фильтрованием.

СВОЙСТВА

Свойства азидов щелочных и щелочноземельных металлов описаны в сборнике I настоящего издания [1, 6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганические синтезы, сб. I, 1951, стр. 80—82.
2. *Thiele*, Ber., **41**, 2681 (1908).
3. *Stolle*, Ber., **41**, 2811 (1908).

* Если лаборатория не располагает цельностеклянной аппаратурой, пробковые и резиновые части следует покрывать оловянной фольгой для предохранения их от корродирующего действия паров гидразина.

** Если применяется 45-процентный гидразин, выход будет несколько меньшим и в растворе останется большее количество препарата.

4. *Naegeli, Vogt-Markus,* Helv. Chim. Acta, **15**, 60 (1932).
5. *Wilcoxon, Grotta,* ам. пат. 1628380 [Chem. Abstr., **21**, 2137 (1943)].
6. *Noyes,* J. Am. Chem. Soc., **55**, 3888 (1933).

41. ИОДИСТЫЙ ФОСФОНИЙ

$$P_4 + 4J_2 \longrightarrow 2P_2J_4$$

$$10P_2J_4 + 13P_4 + 128H_2O \longrightarrow 40PH_4J + 32H_3PO_4$$

Иодистый фосфоний был впервые получен в 1817 г. [1] в результате взаимодействия фосфористого водорода с иодистым водородом. Разложением этого вещества в настоящее время получают чистый сухой фосфористый водород. Приготовление иодида фосфония, который при самых благоприятных условиях получается лишь с невысоким выходом, обычно осуществляется путем гидролиза смеси P_2J_4 и белого фосфора [2, 3].

МЕТОДИКА

Прибор. Прибор для приготовления иодистого фосфония представлен на рис. 15. Составные части аппарата:

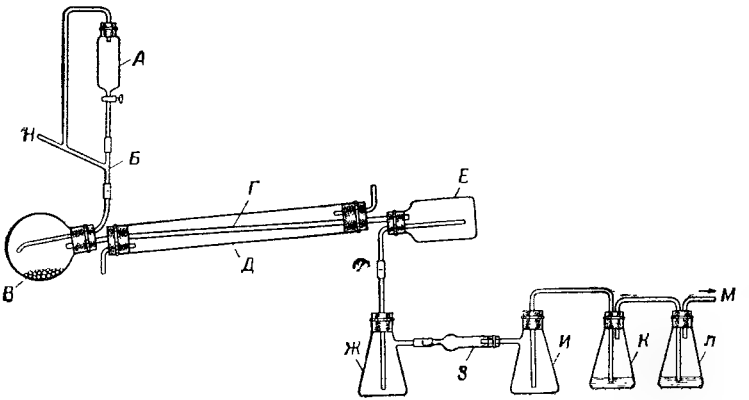


Рис. 15. Прибор для приготовления иодида фосфония.

А — капельная воронка; *Б* — тройник; *В* — реакционная колба емкостью 1000 *мл*; *Г* — тонкостенная стеклянная трубка диаметром 2 *см* и длиной около 60 *см*, окружен-

ная рубашкой *Д* диаметром 4 *см* и длиной около 50 *см*; *Е* — тарированный приемник для иодида фосфония, который благодаря широкому тубусу можно быстро отсоединять от аппарата и закрывать притертой пробкой; *Ж* и *И* — предохранительные склянки, из которых первая служит для собирания иодида фосфония, не собравшегося в *Е*, а вторая — для воды, которую может засосать из *К*; *З* — трубка с хлористым кальцием; *К* и *Л* — содержат воду для поглощения избытка иодистого водорода для контроля скорости тока газов; *Н* — уравнитель давления, обеспечивающий равномерный ток жидкости из *А* в *В*. Применяются только резиновые пробки. Трубку *М* отводят в хорошо действующий вытяжной шкаф для удаления избытка фосфористого водорода. Холодильник слегка наклонен вверх для предотвращения механического переноса частиц из *В* в *Е*.

Приготовление $PJ_4 \cdot P_2J_4$. 25 *г* белого фосфора нарезают маленькими кусочками *(Внимание!* Резать под водой!), каждый из которых высушивают отдельно фильтровальной бумагой и быстро помещают в колбу емкостью 300 *мл* (но не в колбу *В* емкостью 1000 *мл*, показанную на рис. 15), из которой воздух был предварительно вытеснен углекислым газом. В ходе этой операции и в дальнейшем, при высушивании фосфора, через колбу непрерывно пропускают углекислый газ. Затем через воронку добавляют 25—30 *мл* сероуглерода и смесь встряхивают до растворения фосфора.

Воронку удаляют и небольшими порциями, при постоянном взбалтывании и охлаждении, добавляют 44 *г* иода. К колбе присоединяют холодильник и удаляют сероуглерод, нагревая колбу на теплой водяной бане. Улетучивание последних следов сероуглерода может быть достигнуто пропусканием через прибор медленного тока углекислого газа. Затем колбу отсоединяют и размельчают с помощью стеклянной палочки спекшийся $PJ_4 \cdot P_2J_4$, превращая его в грубый порошок; эту операцию желательно проводить в атмосфере углекислого газа. Несмотря на то, что смесь весьма легко воспламеняется, особенно при наличии следов сероуглерода, ее можно быстро измельчить в чистой сухой ступке, через которую пропускается ток углекислого газа.

Приготовление иодида фосфония. Смесь помещают в колбу *B* (рис. 15), из которой весь воздух был предварительно вытеснен углекислым газом (через *H*). Пропуская через рубашку *Д* ток холодной воды, приливают по каплям из *A* в *B* 15 *мл* воды. Скорость введения воды должна быть такой, чтобы через *K* и *Л* непрерывно проходили пузырьки. Если эта скорость будет недостаточной, то колба *B* охладится и иодид фосфония сконденсируется в нижней части колбы. Тогда последующие капли воды приведут к разложению этого вещества, вместо того чтобы, действуя на P_2J_4 и фосфор, образовывать новые его количества. Если воду добавляют слишком быстро, иодистый фосфоний может пройти, не конденсируясь, через *Г* и *E*. Кроме того, слишком быстрое введение воды может привести к взрыву.

После введения требуемого количества воды колбу *B* погружают в кипящую воду, пока весь иодид фосфания не сублимируется в трубку *Г*. Полнота сублимации достигнута, когда охлаждение *B* не вызывает образования белого кристаллического осадка на ее внутренних стенках. Для этой операции может потребоваться несколько часов, если периодически не пропускать через систему углекислый газ. Сосуд *B* охлаждают и отделяют, а в открытый конец *Г* вставляют резиновую пробку с одним отверстием и соединяют его с источником углекислого газа.

Холодильник наклоняют под углом в 30°, причем *E* находится в нижней части и охлаждается льдом. Нагретую до 80° воду пропускают через *Д*. При весьма медленном токе углекислого газа иодид фосфония сублимируется в *E* в виде хорошо сформированных кристаллов. На это затрачивается 2—3 часа. Выход 28—34 *г* (50—60%).

СВОЙСТВА

Иодид фосфония — твердое белое кристаллическое вещество, изоморфное с иодидом аммония. Давление его паров 50 *мм* при 20° и 760 *мм* при 62,5°. Он плавится при давлении собственных паров при 18,5°, причем теплота плавления составляет 12,680 *кал/моль*. Соль диссоциирует на фосфористый и иодистый водород при нагревании или увлажнении. При быстром нагревании на

воздухе она детонирует. По этим причинам, а также ввиду того, что при разложении образуется весьма ядовитый фосфористый водород, иодид фосфония рекомендуется хранить в запаянных сосудах. Если один из концов трубки, содержащей соль, поддерживать при температуре примерно на 20° ниже, чем другой конец, образуются прекрасные кристаллы кубической формы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Billiardiere*, Ann. chim. phys., **6**, 304 (1870).
2. *Baeyer*, Ann., **155**, 269 (1870).
3. *Hofmann*, Ber., **6**, 286 (1873).

42. ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ФОСФОР

$$P_4 + 6Cl_2 \longrightarrow 4PCl_3$$

Синтез трехлористого фосфора порою представляет затруднения экспериментального характера. Описанный ниже метод является вполне удовлетворительным для получения этого вещества. Реакция происходит равномерно, и трехлористый фосфор получается с хорошим выходом [1].

ПОЛУЧЕНИЕ

Прибор, изображенный на рис. 16, состоит из следующих частей: *а* — баллон с хлором, *б* — платформенные весы, *в* — ловушка с серной кислотой, *г* — высокая склянка Дрекселя с концентрированной серной кислотой (для контроля скорости подачи хлора), *д* — двухлитровая колба Клайзена, *е* — трубка для подачи хлора с внутренним диаметром 2,5 *см*, *ж* — специальный холодильник длиной 130 *см*, конденсирующая трубка которого имеет внутренний диаметр 2,5 *см*. Для того, чтобы трубка для подачи хлора не забивалась, а холодильник не захлебывался, весьма важно, чтобы они имели достаточно большой диаметр. Все соединения должны быть сделаны из стекла. Холодильник и вводную трубку присоединяют к колбе с помощью замазки из окиси свинца и глицерина, устойчивой по отношению к хлору и трехлористому фосфору в большей мере, чем резина. Если требуется высо-

кая степень чистоты продукта, все соединения должны быть притертыми. Боковой тубус колбы закрывают стеклянной пробкой, удерживаемой с помощью резиновой трубки, или обычной пробкой, которая устойчива по отношению к холодному треххлористому фосфору. Вводная трубка на 0,5 *см* не доходит до дна реакционной колбы.

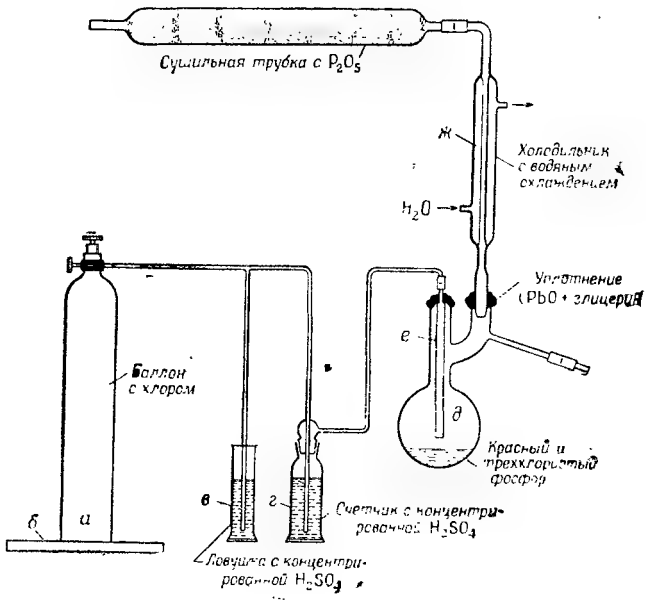


Рис. 16. Прибор для приготовления треххлористого фосфора.

Баллон с хлором помещают на платформенные весы и соединяют с прибором. Баллон уравновешивают с помощью гирь или скользящим грузом на рычаге. Соответствующее положение груза отмечается на вспомогательной шкале, которую градуируют с интервалами в 0,5 *см* и помещают в конце стрелки *.

* Чувствительность весов можно повысить удлинением рычага. Для этой цели вполне подходит короткий кусок тяжелой проволоки.

В колбу помещают 200 *г* сухого красного фосфора *. Избыток фосфора препятствует образованию пятихлористого фосфора. Фосфор должен быть предварительно высушен тонким слоем в вакуум-эксикаторе в течение нескольких дней над концентрированной серной кислотой.

К фосфору добавляют 250 *мл* треххлористого фосфора; такое количество достаточно для образования подвижной суспензии. Смесь нагревают. Когда она начинает энергично кипеть, вводят хлор. *(Внимание!* Необходимо поддерживать энергичное кипение треххлористого фосфора во избежание образования пятихлористого фосфора, который может засорить вводную трубку.)

На платформу весов помещают гирю в 0,5 *кг*. Хлор вводят по возможности быстро. Когда рычаг вернется к нулевому положению, количество введенного хлора будет равно 500 *г* **.

В этот момент введение хлора прекращают и тубусы закрывают резиновыми пробками. Затем колбу нагревают на водяной бане и, применяя обычный холодильник, перегоняют треххлористый фосфор. Треххлористый фосфор дымит на влажном воздухе, и его следует хранить в бутылях со стеклянными пробками или в запаянных сосудах. Избыток фосфора может быть извлечен и использован в последующих опытах. Выход, считая на введенный хлор, составляет приблизительно 94% от теоретического.

СВОЙСТВА

Треххлористый фосфор представляет собой чистую бесцветную жидкость с т. кип. 75,9° и удельным весом 1,574 (21°).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Graebe*, Ber., **34**, 645 (1901).

* Этот метод синтеза применим также для значительно меньших количеств веществ.

** Целесообразно оборудовать весы простейшей электрической сигнализацией, которая ставила бы в известность о введении определенной порции хлора. Это избавляет от необходимости непрерывного наблюдения за прибором.

43. ТРЕХБРОМИСТЫЙ ФОСФОР

$$P_4 + 6Br_2 \longrightarrow 4PBr_3$$

Различные опубликованные методы приготовления трехбромистого фосфора основаны на реакции брома с фосфором, протекающей с большой скоростью. Для того чтобы ее замедлить и сделать менее опасной, лучше всего пользоваться красным фосфором и проводить реакцию в присутствии инертного растворителя: четыреххлористого углерода [1], бензола, свободного от тиофена [2], или самого трехбромистого фосфора [3] *. Применение последнего позволяет избежать сложного фракционирования двух жидкостей в конце реакции.

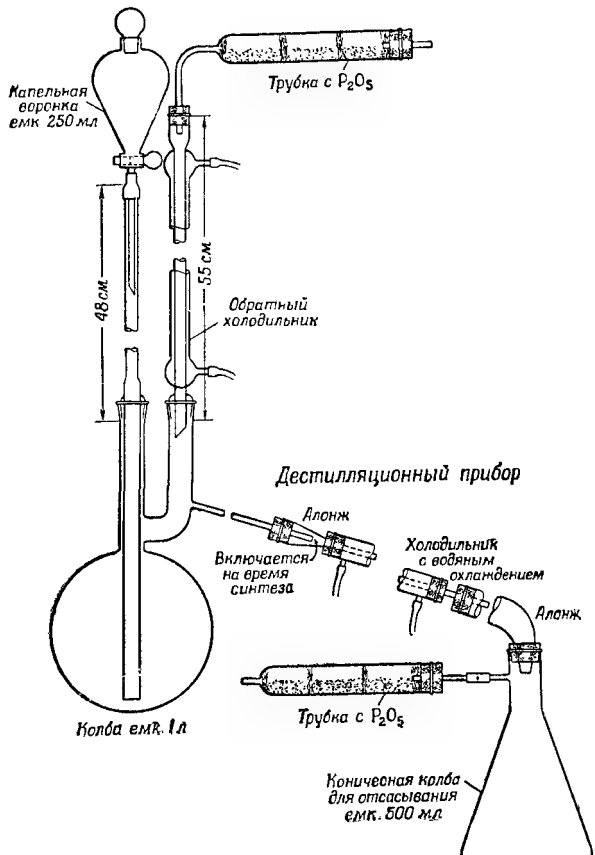
МЕТОДИКА

Изображенный на рис. 17 прибор можно применить для быстрого приготовления трехбромистого фосфора. Он состоит из колбы Клайзена емкостью 1 *л*, в боковой тубус которой вставлен обратный холодильник. К верхней части холодильника присоединена осушительная трубка с фосфорным ангидридом. Боковой отвод закрыт коротким отрезком резиновой трубки, в которую вставлена стеклянная палочка с оплавленными краями, диаметр которой несколько больше диаметра отводной трубки, что обеспечивает достаточную плотность соединения.

Трубку для введения брома вставляют в другой тубус. Эта трубка изготовлена из стекла пирекс, и ее внешний диаметр несколько меньше внутреннего диаметра тубуса. Трубка должна иметь достаточно большой диаметр во избежание забивания ее пятибромистым фосфором, который иногда образуется. Она идет почти от дна колбы до самого верха тубуса, несколько выступая над его шейкой. В этом месте к ней припаивают другую, более тонкую трубку (диаметр которой должен быть таким, чтобы в нее мог быть вставлен конец капельной воронки). На конец

* Независимо от разрабатывавших описанную методику Ченг и Хо [3] тщательно исследовали реакцию фосфора с бромом. Они рекомендуют применять для разведения трехбромистый фосфор.

тонкой трубки и на конец капельной воронки надевают резиновую трубку (длиной около 5 *см*), причем капельную воронку продвигают вниз так, чтобы ее нижний конец был



Р и с. 17. Прибор для приготовления трехбромистого фосфора.

виден через тонкую стеклянную трубку. Если отсутствуют стеклянные шлифы, то для присоединения обратного холодильника и трубки для введения брома можно пользо-

ваться неопреном или текстильной лентой, но ни в коем случае не резиновой лентой. Текстильная лента слабо подвергается воздействию трехбромистого фосфора.

125 *г* сухого красного фосфора (предварительно просушенного в течение 3 час. в печи при 105° и хранившегося в эксикаторе с серной кислотой) помещают в колбу и добавляют 500 *г* трехбромистого фосфора (или 295 *г* треххлористого фосфора, если трехбромистого фосфора не имеется). Если применяется треххлористый фосфор, то в конце реакции необходимо фракционировать реакционную смесь.

(*Внимание!* Нельзя применять меньшее количество трехбромистого или трехлористого фосфора, чем это было указано для 125 *г* фосфора. Если отсутствует надлежащее количество жидкости для образования подвижной суспензии фосфора, фосфор может задерживать пары жидкости, в которой он суспендирован в течение столь длительного времени, что создает достаточное для взрыва давление паров.)

Отвешивают количество брома, эквивалентное 100 *г* фосфора (773,5 *г*). Половину этого количества помещают в капельную воронку. Колбу помещают в воздушную баню и реакционную смесь доводят до кипения. Бром прибавляют по каплям в течение примерно 5 мин., пока трубка не окажется наполненной парами брома. Тогда пламя убирают и бром вводят достаточно быстро (около 20 *мл* в минуту) чтобы вызвать кипение смеси под действием тепла, выделяющегося при реакции. После введения всего количества брома вновь подводят пламя и смесь кипятят в течение 10 мин.

(*Внимание!* В конце процесса избыток фосфора должен составлять 25—35%, во избежание образования пятибромистого фосфора.)

Боковой тубус колбы Клайзена соединяют с коротким холодильником, который ведет к пол-литровой конической колбе. Всю систему предохраняют от влаги воздуха с помощью наполненной фосфорным ангидридом осушительной трубки, соединенной с боковым тубусом приемника. Первые 15—20 *мл* дестиллята окрашены примесью брома и должны быть либо совсем удалены, либо сохранены для последующих опытов.

Остаток дестиллята кипит при 172,9° (исправл.). Выход 819 *г* (94%, считая на затраченный бром).

СВОЙСТВА

Трехбромистый фосфор — прозрачная бесцветная дымящая жидкость с удельным весом 2,852 и с т. кип. 172,9°. Он устойчив в сухом состоянии, но легко гидролизуется даже при низких температурах, причем образуются ортофосфорная и бромистоводородная кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтезы органических препаратов, сб. 2, Издатинлит, 1949, стр. 115.
2. *Christomanos*, Z. anorg. Chem., **41**, 276 (1904).
3. *Tseng, Ho*, Sci. Quapt. Natl. Univ. Peking, **5**, 324 (1935).

44. БРОМОКИСЬ ФОСФОРА

$$PBr_3 + Br_2 \longrightarrow PBr_5$$

$$P_4O_{10} + 6PBr_5 \longrightarrow 10POBr_3$$

Из всех возможных способов [1—3] получения бромокиси фосфора наиболее простым и обеспечивающим максимальную чистоту препарата является способ, основанный на реакции фосфорного ангидрида с пятибромистым фосфором [1].

МЕТОДИКА

Предварительно приготовляют пятибромистый фосфор, медленно прибавляя 370 *г* жидкого брома к 630 *г* трехбромистого фосфора, находящегося в литровой перегонной колбе из стекла пирекс, или действуя бромом на красный фосфор (см. синтез 45). Бром вводят через делительную воронку, вставленную в одно из двух отверстий в резиновой пробке, закрывающей тубус колбы. Для предотвращения гидролиза, а также принимая во внимание, что происходит расширение газов, к коленчатой стеклянной трубке, вставленной во второе отверстие пробки, присоединяют осушительную трубку с фосфорным ангидридом. При введении брома колбу следует охлаждать проточной водой. Реакционную массу размельчают с помощью стеклянной палочки и добавляют

120 *г* (несколько больше теоретического количества) свежеприготовленного фосфорного ангидрида *.

Затем вещества тщательно перемешивают, колбу закрывают пробкой и в течение нескольких часов слегка нагревают на водяной бане, пока не образуется однородная жидкость. До этого момента колбу не следует сильно нагревать во избежание разложения пятибромистого фосфора. Затем перегонную колбу соединяют с воздушным холодильником и в течение одного часа нагревают жидкость до кипения, после чего перегоняют ее при атмосферном давлении, отбрасывая первую и последнюю фракции. Выход приблизительно 80% (считая на трехбромистый фосфор).

При расфасовке бромокиси фосфора рекомендуется тщательно просушивать склянки для предотвращения гидролиза, который может быть вызван влагой, оставшейся на стенках сосуда. Высушивание можно осуществлять нагреванием склянок в сушильном шкафе с одновременным пропусканием через каждую склянку тока сухого воздуха; охлаждение производится также в токе сухого воздуха.

СВОЙСТВА

Бромокись фосфора является твердым веществом, кристаллизующимся в виде тонких бесцветных пластинок. В больших количествах она имеет оранжевый цвет. Вещество плавится при 56° [4] и кипит при 193° (758 *мм*). Оно легко гидролизуется в воде, и его следует тщательно предохранять от действия влаги, сохраняя в запаянных стеклянных сосудах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Berger*, Compt. rend., **146**, 400 (1908); Bull. soc. chim., [4], **3**, 721 (1908).
2. *Hönigschmidt, Hirschbold-Wittner*, Z. anorg. allgem. Chem., **243**, 355 (1940).
3. *Johnson, Nunn*, J. Am. Chem. Soc., **63**, 141 (1941).
4. *Besson*, Compt. rend., **111**, 972 (1890).

* Для этой цели следует брать не открывавшуюся ранее склянку с фосфорным ангидридом. Таким образом избегается понижение выхода, вызываемое метафосфорной кислотой, обычно присутствующей в склянках, открывавшихся хотя бы один раз.

45. СУЛЬФОБРОМИД ФОСФОРА (5)

$$P_2S_5 + 3PBr_5 \longrightarrow 5PSBr_3$$

Опыт показывает, что простейшим из всех известных способов приготовления сульфобромида фосфора является метод Михаэлиса [1], который основан на взаимодействии пятисернистого и пятибромистого фосфора.

МЕТОДИКА

К трехгорлой колбе из стекла пирекс емкостью 1 *л* присоединяют с помощью резиновых трубок делительную воронку и горизонтально расположенную трубку с фосфорным ангидридом. Трубка соединяется с изогнутой коленчатой стеклянной трубкой, вставленной в резиновую пробку для поддерживания постоянного давления в приборе.

В колбу помещают 31 *г* сухого красного фосфора и через делительную воронку медленно вводят 400 *г* жидкого брома, охлаждая колбу проточной водой. Затем к образовавшемуся пятибромистому фосфору добавляют 100 *г* пятисернистого фосфора и смесь нагревают на водяной или на паровой бане в течение 2 час. После этого осторожно обогревают колбу пламенем горелки до тех пор, пока содержимое колбы не превратится полностью в жидкость.

Сульфобромид фосфора перегоняют при давлении около 25 *мм*, пользуясь цельностеклянным холодильником со стеклянными шлифами (рекомендуются стандартные конические шлифы). Затем собирают фракцию, кипящую в интервале температур 120—130°. Выход сырого препарата (при расчете на красный фосфор) составляет 80—85%.

ОЧИСТКА

Если препарат представляет собой при комнатной температуре красную жидкость, а не оранжево-желтое твердое вещество, то он является нечистым (возможно, вследствие избытка брома). Очистка производится следующим способом: к сырому препарату добавляют двой-

ной объем дестиллированной воды и несколько капель 10-процентного раствора бромистого калия. Затем смесь нагревают на водяной бане, пока она не станет совершенно жидкой. Через жидкость в течение нескольких минут пропускают слабый ток сжатого воздуха, после чего воду декантируют и отделяют коагулировавшую и выпавшую в осадок серу.

Затем дают выкристаллизоваться желтому слою сульфобромида фосфора, удаляют остаток воды и тщательно просушивают препарат на покровных стеклах в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Может понадобиться вторичная обработка водой, если препарат окажется сильно окрашенным. Окончательный выход чистого $PSBr_3$ составляет приблизительно 60%.

СВОЙСТВА

Чистый сульфобромид фосфора представляет собой желтое твердое вещество, плавящееся при 37,8°. Он обладает резким запахом, перегоняется при 212° с некоторым разложением и при 125—130° (25 *мм*) без разложения. Способен растворять серу, растворим в треххлористом фосфоре и в таких органических растворителях, как сероуглерод, хлороформ и эфир, активно реагирует со спиртом, но устойчив по отношению к воде. Холодная вода действует на сульфобромид фосфора очень слабо, его можно даже перегонять с паром, хотя при этом происходят потери. Он реагирует с сублимированной трехфтористой сурьмой, давая газообразный сульфофторид фосфора PSF_3 и две летучие жидкости — сульфобромдифторид фосфора PSF_2Br и сульфодибромфторид фосфора $PSFBr_2$ [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Michaelis*, Ann., **164**, 36 (1872).
2. *Booth, Seabright*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1834 (1943).

46. МОНОФТОРФОСФАТ АММОНИЯ

$$P_4O_{10} + 6NH_4F \longrightarrow 2NH_4PO_2F_2 + 2(NH_4)_2PO_3F$$

Монофторфосфат аммония $(NH_4)_2PO_3F$ образуется примерно в равном количестве с дифторфосфатом при вза-

имодействии фосфорного ангидрида с фторидом аммония [1]. Монофторфосфаты можно также приготовлять осторожным гидролизом дифторфосфатов [1], которые в свою очередь получаются гидролизом фторокиси фосфора [2]. При этом имеет место следующий ряд превращений:

$$POF_3 \longrightarrow (PO_2F_2)^- \longrightarrow (PO_3F)^{--} \longrightarrow (PO_4)^{---}.$$

Последняя реакция при некоторых условиях является обратимой. Значительные количества монофторфосфорной кислоты получаются из фтористоводородной кислоты и концентрированной ортофосфорной кислоты [3] по уравнению:

$$H_3PO_4 + HF \rightleftharpoons H_2PO_3F + H_2O.$$

МЕТОДИКА

При приготовлении дифторфосфата аммония (см. синтез 47) образуется 4,15 *г* загрязненного монофторфосфата аммония, из которого можно получить 0,58 *г* чистой, хорошо кристаллизованной соли, если его растворить в 5,8 *мл* горячей воды и профильтровать в охлаждаемый льдом платиновый тигель. Кристаллы просушивают (на фильтровальной бумаге) на воздухе. Однако лучше растворять тонко измельченный препарат в воде при комнатной температуре в платиновой чашке и упаривать раствор в вакууме над серной кислотой. В этом случае значительная часть соли выпадает в виде крупных кристаллов.

Необходимо время от времени анализировать отдельные кристаллы, что дает возможность заметить начало кристаллизации примесей (фториды, фосфаты). Небольшие кристаллы должны растворяться в течение нескольких минут в растворе хлористого кальция без образования осадка. Высушенные на воздухе кристаллы устойчивы в течение неограниченно долгого времени, если они помещены в закрытые платиновые сосуды. Стеклянная посуда подвергается их воздействию.

СВОЙСТВА

Монофторфосфат аммония $(NH_4)_2PO_3F \cdot H_2O$ кристаллизуется из воды в форме компактных прямоуголь-

ных призм, которые выветриваются на воздухе. При 105° кристаллы становятся безводными. При более высоких температурах постепенно выделяется аммиак и при 220° образуется кислая соль аммония NH_4HPO_3F, которая плавится при 225° без разложения. Соль легко растворима в воде, причем образуется нейтральный раствор. Однако через некоторое время в результате гидролиза образуются соли ортофосфорной кислоты.

По возможности, растворы следует хранить в платиновых сосудах.

Монофторфосфаты весьма напоминают по своей растворимости сульфаты. Поэтому монофторфосфаты можно получать взаимодействием водного раствора монофторфосфата аммония с легкорастворимыми солями таких катионов, которые образуют труднорастворимые сульфаты. Серебряная соль особенно хорошо кристаллизуется в виде бесцветных ромбов. Действием на серебряную соль хлоридов щелочных металлов получают щелочные соли монофторфосфорной кислоты. Полученные таким способом растворы выпаривают в вакууме при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lange*, Ber., **62**, 793 (1929).
2. *Lange*, Ber., **62**, 789 (1929).
3. *Lange*, Ber., **62**, 1084 (1929).

47. ДИФТОРФОСФАТ АММОНИЯ

$$P_4O_{10} + 6NH_4F \longrightarrow 2NH_4PO_2F_2 + 2(NH_4)_2PO_3F$$

Дифторфосфат аммония можно получать в больших количествах взаимодействием фосфорного ангидрида с фторидом аммония [1]. При этой реакции образуются в эквимолекулярных количествах ди- и монофторфосфаты. После охлаждения расплавленной смеси дифторфосфат аммония извлекают с помощью кипящего спирта.

МЕТОДИКА

Смесь 11,84 *г* фосфорного ангидрида и 9,24 *г* сухого порошкообразного фторида аммония помещают в нике-

левый тигель емкостью 150 *мл* и открытый тигель нагревают (в центральной части) с помощью горелки в вытяжном шкафе. Когда температура нагреваемой части достигает 135°, наступает бурная реакция. Она распространяется по всей реакционной массе, которая плавится. После охлаждения затвердевшее вещество превращают в порошок и кипятят с 300 *мл* абсолютного спирта в течение короткого времени. Во время нагревания и кипения твердое вещество следует непрерывно перемешивать. Горячий раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр, затем его немедленно охлаждают и нейтрализуют спиртовым раствором аммиака. Отделившиеся 4,15 *г* монофторфосфата аммония отфильтровывают при отсасывании. Фильтрат выпаривают досуха в платиновой чашке на водяной бане, обдувая поверхность жидкости сухим воздухом. Остаток в количестве 5,8 *г* представляет собой дифторфосфат аммония с примесью фторида аммония. Препарат пригоден в тех случаях, когда допускается присутствие иона фтора.

Для приготовления чистой соли сырой препарат растворяют в 3 *мл* горячей воды и раствор быстро фильтруют в платиновый тигель. Фильтрат охлаждают льдом, кристаллы отфильтровывают и просушивают на фильтровальной бумаге. Получается 1,6 *г* аналитически чистого вещества (20% от первоначального веса реакционной смеси). Препарат сушат в эксикаторе над серной кислотой и твердым едким кали и хранят без доступа влаги. В платиновом сосуде вещество сохраняется неограниченно долгое время, но стекло с течением времени подвергается его воздействию.

Когда необходимы большие количества чистой соли, проводят несколько опытов с вышеуказанными количествами исходных веществ. Собранные порции сырого препарата растворяют в горячей воде и быстро перекристаллизовывают.

СВОЙСТВА

Дифторфосфат аммония кристаллизуется в виде бесцветных ромбических призм. Плавится при 213° без разложения. Он легко растворим в воде. Раствор первоначально имеет нейтральную реакцию, но с течением

времени гидролизуется до кислого монофторфосфата аммония, причем гидролиз значительно ускоряется при повышении температуры. Поэтому растворы солей следует хранить в течение очень короткого периода времени и при возможно более низкой температуре, особенно если они находятся в стеклянной посуде.

Растворимость солей дифторфосфорной кислоты и перхлоратов приблизительно одинакова, однако перхлораты несколько менее растворимы, чем соответствующие дифторфосфаты. Благодаря этому становится возможным превращение дифторфосфата аммония в менее растворимые соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lange*, Ber., **62**, 786 (1929).

Глава VI

48. МОЛЕКУЛЯРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ДВУОКИСИ СЕРЫ И ТРИМЕТИЛАМИНА

$$SO_2 + (CH_3)_3N \longrightarrow (CH_3)_3N \cdot SO_2$$

Двуокись серы, как и серный ангидрид, образует молекулярные соединения с некоторыми органическими молекулами, содержащими азот или кислород. Молекулярные соединения двуокиси серы не столь устойчивы, как соединения трехокиси. Некоторые из них при нормальной температуре являются твердыми веществами. Соединение двуокиси серы и триметиламина представляет собой твердое вещество, которое выпадает в чистой безводной форме при пропускании двуокиси серы в холодный раствор триметиламина в петролейном эфире. Это молекулярное соединение имеет известную ценность как реактив, применяемый для возбуждения реакции двуокиси серы или амина с другими веществами.

ОЧИСТКА РЕАКТИВОВ

Триметиламин. Водный триметиламин (обычно 25-процентный раствор) обрабатывают (рис. 18) твердым едким натром в колбе *А*, соединенной с обратным холодильником *Б* и цельностеклянным очистителем, состоящим из трех трубок: трубки *В*, наполненной зерненым едким кали (для поглощения влаги), трубки *Г*, содержащей желтую окись ртути для поглощения аммиака [1], и, наконец, трубки *Д* с окисью бария (также для поглощения влаги). Газообразный амин конденсируют в стеклянных ампулах, охлаждаемых смесью сухого льда и ацетона. Перед запаиванием этих ампул к амину добавляют несколько кусочков металлического натрия для устранения последних следов воды. Вместо натрия можно добавлять небольшое количество свежевозогнанного фосфорного ангидрида. Это вещество имеет то преимущество, что оно способно поглощать также небольшие количества первичных и вторичных аминов.

Двуокись серы. Газ из небольшого баллона пропускают через концентрированную серную кислоту, затем

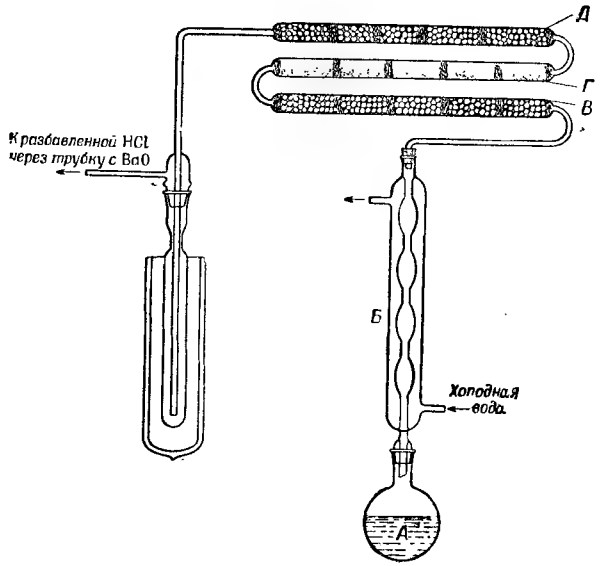


Рис. 18. Прибор для приготовления безводного триметиламина.

он проходит над фосфорным ангидридом и конденсируется в стеклянных ампулах (ванна из смеси соли и льда или сухого льда и ацетона), в которых сохраняется до употребления.

МЕТОДИКА

400 *мл* петролейного эфира (высушенного над натрием) наливают в сухую трехгорлую колбу, снабженную вводной трубкой, механической мешалкой и трубкой с окисью бария. Колбу охлаждают смесью соли и льда. Затем медленно вводят 46 *г* газообразного амина * и до-

* Удобно собирать определенное количество триметиламина при его очистке в заранее взвешенные ампулы.

бавляют 50 *г* двуокиси серы при непрерывном помешивании с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси была приблизительно 0°. Твердое молекулярное соединение двуокиси серы быстро фильтруют на воронке Бюхнера. Затем вещество оставляют в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом в течение нескольких часов. Выход 90—96 *г* (94—100%). Данные анализа для $(CH_3)_3N \cdot SO_2$:

	Найдено, %	Вычислено, %
N	11,4; 11,5	11,4

Видоизменение этого процесса заключается в том, что реакцию амина с двуокисью серы ведут в растворе абсолютного бензола, из которого препарат осаждают петролейным эфиром.

СВОЙСТВА

$(CH_3)_3N \cdot SO_2$ представляет собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 76° (в запаянной трубке). Оно разлагается при температуре, значительно превышающей температуру плавления, но легко возгоняется в вакууме при более низкой температуре (при медленной возгонке образуются большие прозрачные кристаллы). Вещество практически нерастворимо в диоксане, четыреххлористом углероде, петролейном эфире и циклогексане. Оно слегка растворимо в хлороформе, умеренно растворимо в бромоформе, бензоле и дихлорэтане и очень хорошо растворимо в воде и спирте.

Чистый препарат реагирует с влагой воздуха, образуя продукт, нерастворимый в бензоле.

ЛИТЕРАТУРА

1. *François,* Compt. rend., **144**, 567, 857 (1907).

49. СУЛЬФИТЫ И ПИРОСУЛЬФИТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. СУЛЬФИТ НАТРИЯ И ПИРОСУЛЬФИТ НАТРИЯ

$$2NaOH + SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + SO_2 \longrightarrow Na_2S_2O_5$$

Безводные сульфит и пиросульфит натрия, свободные от сульфата, можно приготовить по методу Фэрстера [1].

Растворы этих солей легко окисляются, поэтому не следует подвергать вещество действию воздуха, пока оно не будет полностью высушено (если требуется получить очень чистый препарат). Влажные кристаллы пиросульфита постепенно разлагаются даже при отсутствии воздуха, образуя сульфат и серу. Запах двуокиси серы указывает на то, что вещество высушено недостаточно. После хранения обеих солей в эксикаторе в атмосфере водорода в течение нескольких месяцев в них можно обнаружить лишь следы сульфата.

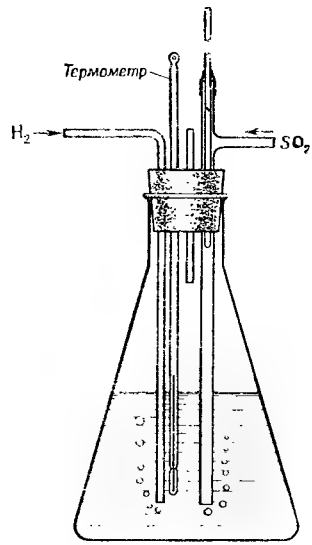


Рис. 19. Прибор для приготовления сульфитов и пиросульфитов щелочных металлов.

МЕТОДИКА

А. Безводный сульфит натрия. Сульфит получают в широкогорлой конической колбе (рис. 19). Для введения двуокиси серы применяется тройник, в верхнее отверстие которого вставлена небольшая стеклянная палочка для проталкивания кристаллов, образующихся на стенках тройника и препятствующих прохождению газа.

175 *г* едкого натра растворяют в 500 *мл* прокипяченной дестиллированной воды, находящейся в колбе. Начинают пропускать медленный ток водорода и быстро вводят двуокись серы. Реакция экзотермична, и раствор вскоре закипает. Кипение продолжается до тех пор, пока едкий натр полностью не превратится в сульфит.

Когда реакция закончится, раствор становится слегка желтым и температура начинает снижаться. Ток двуокиси серы прекращают и кристаллы сульфита натрия отфильтровывают из горячего раствора через воронку с пористым фильтром, помещенную в вакуум-эксикаторе, как

показано на рис. 20. Фильтровальной бумагой пользоваться нельзя ввиду того, что горячий раствор вызывает ее набухание. Можно применить осторожное отсасывание для удаления жидкости (без доступа воздуха). Когда вся смесь будет помещена в воронку, крышку эксикатора ставят на место, закрывают кран вакуумной линии, ведущей к воронке, и в течение некоторого времени через эксикатор пропускают ток водорода. После этого вклю-

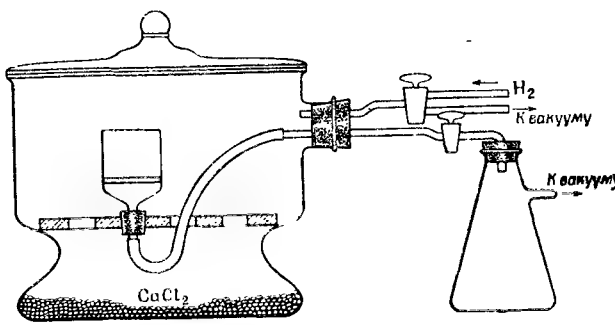


Рис. 20. Прибор для фильтрования в атмосфере водорода.

чают вакуум-насос и по окончании фильтрования пропускают через эксикатор, а также через воронку медленный ток сухого водорода, пока кристаллы не станут совершенно сухими. До этого момента эксикатор открывать не следует. На всю операцию требуется 24 часа и даже больше, в зависимости от толщины слоя кристаллов в воронке и от скорости тока водорода.

Препарат следует сохранять в плотно закрытых бутылях, наполненных водородом. Данные анализа $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Na_2O . .	49,0	49,2
SO_2 . . .	50,2	50,8

Б. Пиросульфит натрия. Пиросульфит получают в таком же приборе. 225 *г* едкого натра растворяют в 500 *мл* кипяченой дестиллированной воды. Через раствор пропускают водород для удаления воздуха и добавляют

двуокись серы, пока образовавшийся вначале сульфит не будет полностью растворен. Кристаллизация пиросульфита протекает очень медленно, колбу следует непрерывно встряхивать для предотвращения образования сгустка. Кристаллы отфильтровывают из охлажденного раствора в описанном выше приборе. Выход приблизительно 200 *г*. Данные анализа $Na_2S_2O_5$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Na_2O . . .	32,9	32,6
SO_2 . . .	66,6	67,4

СВОЙСТВА [1]

Данные о растворимости сульфитов натрия и калия и соответствующих пиросульфитов и их гидратов представлены на рис. 21 [2].

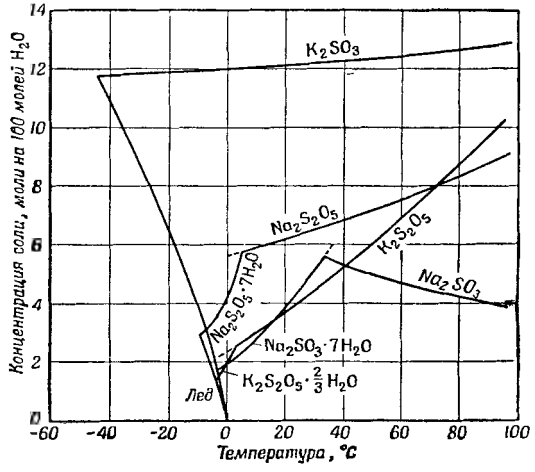


Рис. 21. Растворимости сульфитов и пиросульфитов натрия и калия.

Кислый сульфит натрия $NaHSO_3$ в твердом виде не существует. Фэрстер на основании понижения точки замерзания установил, что в растворе отсутствуют ионы пиросульфита и имеются лишь ионы кислого сульфита:

$$S_2O_5^{--} + H_2O \longrightarrow 2HSO_3^-$$

Рисунок показывает, что растворимость безводного сульфита понижается с повышением температуры. Он менее растворим, чем пиросульфит. Следовательно, он выделяется из растворов, в которых отношение SO_2 к Na_2O значительно отличается от отношения для чистой соли. Кристаллы, содержащие 7 молекул кристаллизационной воды, менее пригодны для лабораторной работы, чем безводный сульфит, вследствие того, что они легко выветриваются и быстро окисляются на воздухе.

Растворы, находящиеся в равновесии с пиросульфитом, имеют высокие давления паров SO_2 при температурах выше 70° [3]. При выпаривании этих растворов с целью повышения выхода кристаллов содержание SO_2 в растворе уменьшится, если выделяющийся газ не пропускать через раствор. Если отношение SO_2 к Na_2O меньше 1,8, может также произойти осаждение нормального сульфита. Определение давления паров при равновесии показывает, что температурный коэффициент давления паров воды над этими растворами приблизительно такой же, как и для двуокиси серы. Поэтому при выпаривании в вакууме выход повышается лишь незначительно.

Б. СУЛЬФИТ КАЛИЯ И ПИРОСУЛЬФИТ КАЛИЯ

$$2KOH + 2SO_2 \longrightarrow K_2S_2O_5 + H_2O$$

$$K_2S_2O_5 + 2KOH \longrightarrow 2K_2SO_3 + H_2O$$

Сульфит калия очень хорошо растворим в воде, и его растворимость мало изменяется с температурой (см. рис. 21), вследствие чего сульфит калия труднее приготовлять, чем сульфит натрия. Поэтому предварительно получают раствор кислого сульфита. Пиросульфит легко кристаллизуется из воды. Обе соли быстро окисляются на воздухе в присутствии влаги, но являются устойчивыми в сухом состоянии.

МЕТОДИКА

А. Безводный сульфит калия. 100 *г* чистого едкого кали растворяют в 200 *мл* прокипяченной дестиллированной воды (в таком же приборе, который применяется для получения сульфита натрия) и в раствор одновременно

с водородом вводят двуокись серы до тех пор, пока проба раствора не обнаружит легкую кислотность по индикатору бромкрезоловому зеленому. Вторую порцию едкого кали (100 *г*) растворяют приблизительно в 100 *мл* воды и добавляют к раствору. Выпаривание проводят при температуре кипения и атмосферном давлении и при пропускании слабого тока водорода. Кристаллы отфильтровывают и обрабатывают так же, как и при получении сульфита натрия. Промывание является нежелательным ввиду высокой растворимости вещества. Кроме того, оно не нужно, поскольку кристаллы имеют такой же состав, как растворенная соль. Выход приблизительно 200 *г*.

Б. Пиросульфит калия. Для осаждения пиросульфита раствор 30-процентного едкого кали насыщают двуокисью серы и охлаждают до комнатной температуры. Во избежание окисления фильтрование и высушивание проводят в отсутствие воздуха.

СВОЙСТВА

Сульфит калия не образует гидратов, но пиросульфит дает соединение $K_2S_2O_5 \cdot {}^2/_3H_2O$, которое, вероятно, представляет собой двойную соль $K_2S_2O_5 \cdot 4KHSO_3$. В растворе пиросульфит переходит в кислый сульфит.

Ввиду небольшой растворимости пиросульфита это вещество кристаллизуется из растворов, содержащих всего лишь 1,2 моля SO_2 на моль K_2O. Поэтому, если должен быть получен чистый сульфит, следует избегать избытка SO_2. Подобно соединениям натрия, растворы кислого сульфита калия обладают высоким давлением паров SO_2 при температуре, близкой к температуре кипения [3], но потеря SO_2 во время выпаривания никогда не может понизить отношения SO_2 к K_2O до уровня, при котором пиросульфит не будет кристаллизоваться в чистом виде. Это указывает на то, что маточный раствор после осаждения пиросульфита можно выпарить для повышения выхода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Foerster, Brosche, Norberg-Schultz,* Z. physik. Chem., **110**, 435 (1924).
2. International Critical Tables, v. 4, p. 236, New York, 1928.
3. *Johnstone, Read, Blankmeyer,* Ind. Eng. Chem., **30**, 101 (1938).

50. СОЛИ ДИТИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Дитионаты можно приготовить путем электролитического [1] или химического окисления сернистой кислоты и сульфитов. В качестве окислителей применяются хлор, иод, перекись водорода или кислород в кислой среде [2], хроматы или перманганаты в нейтральном растворе [2,3], а также ионы [2,4] или окислы легко восстанавливающихся металлов [5]. Все эти методы, за исключением метода, основанного на применении металлических окислов, дают небольшой выход. Из различных окислов наилучший результат дает пиролюзит, при применении которого выход колеблется между 65 и 85% * от теоретического. Ниже даются специальные указания, которые следует учесть при приготовлении солей кальция, бария и натрия. Основные же операции лишь с незначительными видоизменениями можно применять и для приготовления других дитионатов.

МЕТОДИКА

А. Дитионат кальция

$$MnO_2 + 2SO_2 \longrightarrow MnS_2O_6$$

$$MnS_2O_6 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaS_2O_6 + Mn(OH)_2$$

Круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л* снабжают термометром, механической мешалкой и трубкой для ввода двуокиси серы, доходящей до дна колбы. В колбу, охлаждаемую льдом, наливают 100 *мл* воды, которую насыщают сернистым газом при температуре ниже 10°. Затем добавляют 80 *г* пиролюзита порциями по 1—2 *г*, все время пропуская через раствор сернистый

* Колебания в выходах могут быть вызваны неодинаковой степенью измельчения пиролюзита, различием в температуре реакции и концентрации сернистой кислоты при отдельных опытах. Следует также иметь в виду, что большинство имеющихся в продаже образцов пиролюзита содержит очень много примесей. Так как только четырехвалентный марганец пригоден для окисления в дитионат, необходимо провести анализ минерала на содержание кислорода. Применявшийся как для работы, так и для контроля минерал представлял собою высокосортный пиролюзит, содержащий 16,5% кислорода (в чистой окиси марганца содержится 18,4% кислорода).

газ при непрерывном и быстром перемешивании. Температура не должна превышать +10°. Каждой небольшой порции минерала дают полностью прореагировать, прежде чем добавляют новую. Полнота реакции контролируется по изменению цвета суспензии от черного до коричневого.

После того как будет введен весь минерал (2,5—3 часа), перемешивание продолжают, пока не прекратится изменение цвета осадка (светлокоричневый). Для удаления избытка сернистого газа раствор с осадком помещают в вакуум и осторожно нагревают до 40°. Желатинообразный осадок отделяют фильтрованием и промывают горячей водой.

В фильтрат при непрерывном перемешивании добавляют в течение получаса 80 *г* гидрата окиси кальция. При этом поддерживают температуру 25—40° и продолжают перемешивание еще в течение получаса. Осадок затем нагревают до 65—75° и, энергично перемешивая, добавляют гидрат окиси до сильнощелочной реакции * по лакмусовой бумажке. Перемешивание продолжают еще в течение получаса. Избыток извести не вредит, однако создает неудобства тем, что увеличивает количество осадка, который приходится отфильтровывать и промывать.

Горячий раствор фильтруют при отсасывании и осадок промывают 300 *мл* воды, предварительно насыщенной гидратом окиси кальция при 65°. Осадок разбалтывают в 400 *мл* воды, насыщенной гидратом окиси кальция, вновь отфильтровывают и снова промывают 200 *мл* горячей воды, насыщенной гидратом окиси кальция. Фильтраты и промывную жидкость соединяют. Если полученный раствор не обнаруживает сильнощелочной реакции по лакмусовой бумажке, следует добавить еще немного извести и вновь произвести фильтрование.

Через раствор пропускают углекислый газ для удаления избытка гидрата окиси кальция в виде карбоната кальция, который затем удаляют фильтрованием.

---

* Избыток гидрата окиси кальция необходим ввиду присутствия в сыром растворе дитионата марганца таких примесей, как железо, алюминий и свободная серная кислота.

Дитионат кальция выделяют концентрированием раствора на паровой бане и охлаждением его. При дальнейшем концентрировании и охлаждении получают дополнительные количества кристаллов. Когда объем маточного раствора уменьшится до 50 *мл*, оставшуюся соль кальция осаждают, добавляя 75 *мл* этилового спирта. Полученные таким образом кристаллы не промывают, а тщательно отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре.

Из 80 *г* яванского пиролюзита * было получено 194 *г* дитионата кальция $CaS_2O_6 \cdot 4H_2O$. Выход 86%.

Б. Дитионат бария

$$MnO_2 + 2SO_2 \longrightarrow MnS_2O_6$$

$$MnS_2O_6 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaS_2O_6 + Mn(OH)_2$$

Дитионат бария получают по той же методике, что и дитионат кальция, используя вместо гидрата окиси кальция гидрат окиси бария. Ввиду высокой растворимости гидрата окиси бария следует обратить особое внимание на то, чтобы при последних операциях раствор был сильнощелочным (по лакмусовой бумажке).

Из 80 *г* 90-процентного пиролюзита и 160 *г* гидрата окиси бария было получено 203 *г* (73%) дитионата бария $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$.

В. Дитионат натрия

$$MnO_2 + 2SO_2 \longrightarrow MnS_2O_6$$

$$MnS_2O_6 + Na_2CO_3 \longrightarrow MnCO_3 + Na_2S_2O_6$$

Сырой раствор дитионата натрия готовится так же, как и раствор дитионата кальция. Этот раствор нагревают до температуры 35—40°. При непрерывном перемешивании небольшими порциями вводят порошок карбоната бария, пока дальнейшее введение не перестанет вызывать образование углекислого газа. Перемешивание продолжают еще в течение 10 мин., после чего небольшими

* Яванский пиролюзит содержал 16,5% кислорода (90% MnO_2). Вещество измельчали таким образом, что 99,1% проходило через сито в 100 меш, 94,3% — в 200 меш и 90,7% — в 300 меш.

порциями вводят гидрат окиси бария до нейтральной реакции (по лакмусовой бумажке). Небольшую порцию отфильтровывают в пробирку, разбавляют равным количеством воды, слегка подкисляют соляной кислотой и добавляют 10-процентный раствор хлористого бария. Если образуется осадок, к раствору добавляют еще некоторое количество гидрата окиси бария (в виде раствора, насыщенного при 50°). Добавление раствора гидрата окиси бария и качественную пробу на содержание сульфитов производят до тех пор, пока фильтрат не окажется свободным от ионов сульфата. Добавление избытка гидрата окиси бария, легко удаляемого на следующей стадии синтеза, обеспечивает полное освобождение раствора от сульфатов и сульфитов.

Осадок отсасывают и затем промывают 50 *мл* воды при комнатной температуре. К нагретому до 35° и энергично перемешиваемому фильтрату порциями по 1—2 *г* добавляют приблизительно 65 *г* углекислого натрия. Температуру повышают до 45°. Раствор испытывают на лакмус (синяя бумажка) через несколько минут после добавления каждой новой порции. Добавление углекислого натрия прекращают по достижении устойчивой слабощелочной реакции (бледносинее окрашивание лакмусовой бумажки).

Теплый раствор фильтруют, промывают 150 *мл* воды, нагретой до 50°, к которой было предварительно добавлено некоторое количество карбоната натрия до щелочной реакции (на лакмус), после чего к осадку добавляют 200 *мл* воды. Раствор слегка подщелачивают с помощью карбоната натрия, нагревают до 45°, фильтруют и промывают 50 *мл* воды, приготовленной вышеуказанным способом. Если соединенные фильтраты не обнаруживают слегка щелочной реакции по лакмусу, добавляют еще небольшое количество карбоната натрия и вновь фильтруют раствор.

Дитионат натрия выделяют концентрированием раствора на паровой бане и последующим охлаждением раствора приблизительно до 10°. Выделившиеся при этом кристаллы отфильтровывают, отсасывают по возможности досуха, но не промывают. Осадок, который может образоваться при концентрировании, удаляют фильтро-

ванием горячего раствора до охлаждения. Когда объем маточного раствора будет уменьшен до 10 *мл*, его выливают, так как большую часть растворенного в нем вещества составляет карбонат натрия. Кристаллы дитионата натрия сушат на фильтровальной бумаге при комнатной температуре.

Из 80 *г* яванского пиролюзита (90% MnO_2) было получено 177 *г* (88,5%) дитионата натрия $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$.

СВОЙСТВА

Твердые дитионаты устойчивы при обычной температуре, но подвергаются дегидратации и разложению при высоких температурах. При температуре выше 150° происходит выделение двуокиси серы и образуются сульфаты.

Дитионаты очень хорошо растворимы в воде. Дитионаты щелочных и щелочноземельных металлов весьма устойчивы. Даже такие окислители, как бром, перманганат и азотная кислота, не действуют на них при обычных температурах. В кипящих растворах они медленно окисляются до сульфатов. При продолжительном нагревании с концентрированной соляной кислотой происходит превращение дитионатов в сульфаты с выделением двуокиси серы. Такие вещества, как амальгама натрия и цинк, в кислом растворе восстанавливают дитионаты до сульфитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Essin*, Z. Elektrochem., **34**, 78 (1928); *Glasstone*, *Hickling*, J. Chem. Soc., **1933**, 829.
2. *Basset*, *Henry*, J. Chem. Soc., **1935**, 914.
3. *Dymond*, *Hughes*, J. Chem. Soc., **71**, 314 (1897); *Ashley*, Chem. News, **94**, 223 (1906).
4. *Albu*, *Schweinitz*, Ber., **65B**, 729 (1932).
5. *Hauer*, J. prakt. Chem., **80**, 229 (1860); *Spring*, *Burgeois*, Bull. soc. chim., [2], **46**, 151 (1885); *Vogel*, Metallbörse, **24**, 19 (1929); *Meyer*, Ber., **34**, 3606 (1901).

51. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРНОГО АНГИДРИДА

Применение серного ангидрида в качестве сульфирующего вещества неудобно, так как реакция обычно

протекает бурно и трудно поддается контролю. Молекулярные соединения, образуемые серным ангидридом с третичными аминами и другими сильными донорами электронов, оказались весьма удобными веществами для сульфирования. Ниже описаны методы получения трех типичных соединений: пиридинсульфотриоксида $C_5H_5N \cdot SO_3$, диметиланилинсульфотриоксида $C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot SO_3$ и диоксансульфотриоксида $C_4H_8O_2 \cdot SO_3$.

А. Пиридинсульфотриоксид [1, 2]

$$ClSO_3H + 2C_5H_5N \longrightarrow C_5H_5N \cdot SO_3 + C_5H_5N \cdot HCl$$

Раствор 62 *г* сухого пиридина * в 350 *мл* сухого хлороформа помещают в трехгорлую колбу, снабженную термометром, механической мешалкой и капельной воронкой. Колбу охлаждают смесью соли и льда, медленно добавляя при перемешивании 38,5 *г* хлорсульфоновой кислоты. Скорость введения поддерживают на таком уровне, чтобы температура реакционной смеси была около 0°. В конце реакции твердый пиридинсульфотриоксид фильтруют на воронке Бюхнера (хлористоводородная соль пиридина остается в растворе) и быстро промывают четыре раза порциями по 30—40 *мл* ледяного хлороформа. Затем вещество высушивают в течение 2 час. между пористыми пластинками в вакуум-эксикаторе с концентрированной серной кислотой для удаления следов растворителя. Выход 33 *г* (62%). Препарат содержит небольшое количество сульфата пиридина.

Б. Диметиланилинсульфотриоксид [3]

$$ClSO_3H + 2C_6H_5N(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2SO_3 + C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot HCl$$

Это соединение приготовляют, пользуясь вышеописанной методикой. Из 45 *г* очищенного диметиланилина (см. сноску, относящуюся к пиридину) в 80 *мл* хлороформа и 19,5 *г* хлорсульфоновой кислоты получают 16 *г* диметиланилинсульфотриоксида (выход 48%).

* Пиридин сушат над твердым едким натром и затем перегоняют. Более эффективное высушивание можно провести с помощью окиси бария или активированного глинозема.

В. Диоксансульфотриоксид [4] *

$$O(CH_2CH_2)_2O + SO_3 \longrightarrow O(CH_2CH_2)_2O \cdot SO_3$$

(Внимание! Поскольку чистый диоксансульфотриоксид обычно бурно разлагается после хранения в течение некоторого времени при комнатной температуре, его следует приготовлять непосредственно перед употреблением [5]).

Менее чем эквивалентное количество серного ангидрида перегоняют из 60-процентного олеума в охлажденный и перемешиваемый механической мешалкой раствор, содержащий 88 *г* перегнанного диоксана в 300 *мл* хлористого этилена. (Белое кристаллическое молекулярное соединение осаждается при соприкосновении серного ангидрида с поверхностью раствора.) Осадок отфильтровывают и сушат, как в предыдущих случаях, поскольку диоксансульфотриоксид способен поглощать значительное количество влаги, в результате чего осадок обычно содержит значительное количество сульфата **.

СВОЙСТВА

Пиридинсульфотриоксид представляет собой белое кристаллическое соединение, лишь слабо растворимое в холодной воде, эфире, хлороформе и четыреххлористом углероде. Под действием горячей воды он количественно гидролизуется в пиридин и серную кислоту. Пиридинсульфотриоксид реагирует с анилином, образуя пиридиниевую соль фениламидосульфоновой кислоты [1]. Как водный раствор аммиака [7], так и жидкий аммиак [8] разлагают пиридинсульфотриоксид с образованием амидосульфанатаммония.

---

* Если добавляют более чем эквивалентное количество трехокиси серы, образуется некоторое количество диоксандисульфотриоксида $O_3S \cdot O(CH_2CH_2)_2O \cdot SO_3$. Химические свойства этого соединения, по имеющимся данным, аналогичны свойствам моносоединения.

** Вещество, свободное от сульфата, можно получить, предварительно очистив диоксан нагреванием с обратным холодильником над твердым едким натром [6]. Диоксан отделяют от избытка едкого натра и некоторого количества образовавшегося коричневого остатка, после чего перегоняют над натрием.

Диметиланилинсульфотриоксид по внешнему виду напоминает пиридинсульфотриоксид. Однако он гораздо легче гидролизуется даже под действием атмосферной влаги. Это соответствует общему правилу, что соединения типа, выражаемого формулой $R_3N \cdot SO_3$, становятся менее устойчивыми, когда одну из групп алкила замещают радикалом арила [7]. Диметиланилинсульфотриоксид реагирует с абсолютным этиловым спиртом, фенолом, анилином [3], водным раствором аммиака [7] и с жидким аммиаком [8].

Диоксансульфотриоксид устойчив при комнатной температуре в отсутствие влаги, но разлагается при нагревании до 75° в растворе четыреххлористого углерода. Он гораздо более активен, чем пиридинсульфотриоксид, и мгновенно гидролизуется водой, образуя серную кислоту и диоксан. Были проведены исследования, касающиеся применения его в качестве сульфирующего агента для большого числа органических соединений *.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Baumgarten,* Ber., **59,** 1166 (1926).
2. *Baumgarten,* Ber., **60,** 1174 (1927).
3. *Willcox,* Am. Chem. J., **32,** 446 (1904).
4. *Suter, Evans, Kiefer,* J. Am. Chem. Soc., **60,** 538 (1938).
5. *Iler,* частное сообщение из Экспериментальной лаборатории Грасселли.
6. *Eigenberger,* J. prakt. Chem., [2], **130,** 75 (1931).
7. *Baumgarten,* Ber., **59,** 1976 (1926).
8. *Sisler, Audrieth,* J. Am. Chem. Soc., **61,** 3392 (1939).

52. АМИДОСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

Амидосульфоновая кислота NH_2SO_3H — производное серной кислоты, в которой одна гидроксильная группа замещена амидной. В промышленных масштабах эту кислоту приготовляют взаимодействием дымящей серной кислоты с карбамидом [1]. Этот метод не вполне применим для лабораторных целей при небольших масшта-

* Применение пиридин- и диоксансульфотриоксида для сульфирования органических соединений (гетероциклических и непредельных) описано в работах А. П. Терентьева с сотрудниками. (*Прим. ред.*)

бах получения. Реакция сернистого ангидрида с гидроксиламином [2] является более удобной для получения * амидосульфоновой кислоты. Последняя может быть получена также действием серы на некоторые соединения, образующие гидроксиламин, например на оксим ацетона [4]. Рекомендуемые методы являются видоизменениями более старых методов и основаны на реакции двуокиси серы под давлением [5] с водными растворами солей гидроксиламина и его производных.

Поскольку оказалось, что амидосульфоновая кислота является прекрасным ацидиметрическим эталоном [6], ниже приводятся также подробные указания для очистки продажной амидосульфоновой кислоты.

МЕТОДИКА

А. Амидосульфоновая кислота из сульфата гидроксиламина

$$(NH_3OH)_2SO_4 + 2SO_2 \longrightarrow 2NH_2SO_3H + H_2SO_4$$

Раствор 82,5 *г* (0,5 моля) сульфата гидроксиламина в 250 *мл* воды охлаждают до —30° спиртом с твердой углекислотой. В сосуд с сульфатом гидроксиламина вносят избыток двуокиси серы ** (приблизительно 100 *г*). Затем сосуд помещают в автоклав *** и оставляют при комнатной температуре под давлением (около 4 *кг/см*^{2}) в течение 24 час. Избыток сернистого газа медленно выпускают через клапан, оставшаяся двуокись серы может быть удалена барботированием воздуха через раствор. Выкристаллизовавшуюся твердую амидосульфоновую кислоту фильтруют, тщательно освобождают от жидкости на воронке Бюхнера и просушивают на воздухе.

---

* С недавнего времени сульфат гидроксиламина стал легко доступным в качестве побочного продукта гидролиза нитропарафинов [3].

** Жидкая двуокись серы практически нерастворима в растворе сульфата гидроксиламина. Указанная цифра составляет заметный избыток по сравнению с количеством, необходимым для реакции.

*** При отсутствии автоклава можно использовать бутыли, обычно применяемые для гидрирования, способные выдерживать давления в 4—7 *кг/см*^{2}. Процесс можно проводить также, пропуская сернистый газ через холодный раствор, но такой метод, естественно, занимает больше времени, и выход продукта значительно снижается.

Дополнительное количество амидосульфоновой кислоты может быть получено добавлением к маточному раствору 150 *мл* концентрированной серной кислоты и охлаждением до 0°. Из 82,5 *г* сульфата гидроксиламина было получено 47,5 *г* амидосульфоновой кислоты и дополнительно из маточного раствора — еще 22,5 *г*. Суммарный выход 72%.

Б. Амидосульфоновая кислота из оксима ацетона

$$(CH_3)_2C{=}NOH + SO_2 + H_2O \longrightarrow (CH_3)_2C{=}O + NH_2SO_3H$$

Раствор 50 *г* оксима ацетона в 50 *мл* воды и избыток жидкой двуокиси серы (около 50 *г*) помещают в автоклав и в течение 5 час. выдерживают при комнатной температуре под давлением. Затем избыток двуокиси серы удаляют и препарат отфильтровывают. Его промывают на фильтре спиртом, а затем эфиром. Выход 60 *г* (90%).

В. Очистка кислоты, предназначаемой в качестве ацидометрического эталона

125 *г* продажной амидосульфоновой кислоты добавляют к 300 *мл* горячей воды для образования насыщенного раствора при 70—75°. Горячий раствор трижды фильтруют через воронку Бюхнера. В процессе фильтрования, который должен быть проведен как можно быстрее, температура падает приблизительно до 20—25°. Выкристаллизовавшееся вещество выбрасывают *. Фильтрат (45—50°) быстро охлаждают посредством смеси соли и льда при непрерывном перемешивании. После получасового отстаивания раствора в охлаждающей ванне кристаллы отсасывают на фильтре из пористого стекла и промывают 50 *мл* холодной дестиллированной воды, дважды — холодным абсолютным спиртом и, наконец, эфиром. Кристаллы просушивают на воздухе в течение часа в чашке, слегка прикрытой для предотвращения загрязнения частичками пыли. Затем вещество раз-

* Вторая и третья порции кристаллов вполне подходят для большинства целей, однако они не достаточно чисты для аналитических целей.

малывают в агатовой ступке, помещают в эксикатор над соответствующим осушителем * и переносят после высушивания в склянку с хорошо подогнанной пробкой. Выход 41 *г* (33%). Чистота полученной таким образом амидосульфоновой кислоты по анализу и по стандартизации соответствует 99,945% [6].

СВОЙСТВА

Амидосульфоновая кислота является негигроскопичным твердым кристаллическим веществом, плавящимся с разложением при 205°. Ее растворимость в 100 *г* воды колеблется от 14,689 *г* при 0° до 47,08 *г* при 80° [7]. Она не обнаруживает заметной растворимости в кислородсодержащих органических растворителях, но легко растворяется в жидком аммиаке [8] и формамиде [7]. Растворимость амидосульфоновой кислоты в воде заметно уменьшается при добавлении серной кислоты.

Амидосульфоновая кислота является сильной кислотой, и ее можно титровать щелочами с помощью индикаторов, область перехода которых лежит в пределах pH 4,5—9. Ввиду ее необычных физических свойств и легкости, с которой она может быть получена при высокой степени чистоты, она нашла применение в качестве ацидиметрического эталона [6]. Было предложено также использовать амидосульфоновую кислоту для определения и обнаружения нитратов и нитритов при их совместном присутствии [9]. Опубликован подробный обзор физических и химических свойств амидосульфоновой кислоты и ее неорганических производных [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Baumgarten,* герм. пат. 636329; **32**, 2959 (1938).
2. *Raschig,* Ann., **241**, 161 (1887).
3. *Hass, Hodge, Vanderbilt,* Ind. Eng. Chem., **28**, 339 (1936).
4. *Schmidt,* J. prakt. Chem., **44**, 513 (1891).
5. *Sisler, Audrieth,* J. Am. Chem. Soc., **61**, 3389 (1939).

* Высушивание в эксикаторе не является безусловно необходимым, так как оказывается, что высушивание на воздухе после размалывания является вполне достаточным.

6. *Butler, Smith, Audrieth,* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10,** 690 (1938).
7. *Cupery,* Ind. Eng. Chem., **30,** 627 (1938).
8. *Butler, Audrieth,* J. Am. Chem. Soc., **61,** 914 (1939).
9. *Baumgarten, Marggraff,* Ber., **63,** 1019 (1930).
10. *Audrieth, Sveda, Sisler, Butler,* Chem. Revs., **26,** 49 (1940).

53. МОНОГИДРАТ ТРИАММОНИЙИМИДОДИСУЛЬФОНАТА

Моногидрат триаммонийимидодисульфоната

$$NH_4N(SO_3NH_4)_2 \cdot H_2O$$

получают при обработке раствора соли диаммония аммиаком и охлаждении. Сырую соль диаммония можно легко приготовлять путем расплавления амидосульфоната аммония [1]. Соль диаммония можно получать также путем сплавления эквимолекулярной смеси амидосульфоната аммония и амидосульфоновой кислоты [2]. Последний метод является более быстрым и требует менее высокой температуры, но выход при этом невысок.

Поскольку амидосульфонат аммония применяется в качестве исходного вещества для рекомендуемого процесса, здесь приводятся указания по его приготовлению.

МЕТОДИКА

А. Амидосульфонат аммония [3]

$$NH_3 + NH_2SO_3H \longrightarrow NH_2SO_3NH_4$$

Очищенная амидосульфоновая кислота (см. синтез 52) легко растворима в жидком аммиаке. При естественном испарении растворителя амидосульфонат аммония получается с практически количественным выходом.

При отсутствии жидкого аммиака амидосульфонат аммония можно получить, нейтрализуя амидосульфоновую кислоту водным раствором аммиака. В ходе выпаривания раствор должен сохраняться безусловно аммиачным для предотвращения гидролиза.

Амидосульфонат аммония (т. пл. 131°) хорошо растворим в воде и в жидком аммиаке и ограниченно растворим в горячем этиловом спирте.

Б. Моногидрат триаммонийимидодисульфоната

$$2NH_2SO_3NH_4 \xrightarrow{\text{нагревание}} NH_3 + NH(SO_3NH_4)_2$$

$$HN(SO_3NH_4)_2 + NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4N(SO_3NH_4)_2 \cdot H_2O$$

200 *г* амидосульфоната аммония постепенно нагревают до 290—305°. Примерно около 200° начинается бурное выделение аммиака. Реакционную смесь поддерживают при максимальной температуре в течение приблизительно получаса при непрерывном перемешивании. Расплавленное вещество начинает затвердевать приблизительно при 260°. Холодный имидодисульфонат аммония, содержащий некоторое количество сульфата и неизмененного амидосульфоната, растворяют в 500 *мл* воды, содержащей аммиак в количестве, как раз достаточном для сохранения щелочности раствора и предотвращения гидролиза. Растворение сплавленной массы можно ускорить, подогревая воду до 50° (но не выше).

Этот раствор охлаждают смесью льда и соли, затем насыщают газообразным аммиаком * и дают отстояться в течение часа. Кристаллическую соль триаммония выделяют из раствора и промывают сперва спиртом, затем эфиром. Выход 165 *г* (76%). Соль не содержит сульфата.

СВОЙСТВА**

Триаммонийная соль — наиболее доступное производное имидодисульфоновой кислоты $HN(SO_3H)_2$. Поскольку гидролиз имидодисульфоновой кислоты сильно катализируется в кислом растворе [5], растворение и перекристаллизацию имидодисульфонатов следует проводить из нейтральных или щелочных растворов. В первом случае получаются так называемые «нейтральные» соли $HN(SO_3M)_2$, в то время как «основные», или трижды замещенные, соли $MN(SO_3M)_2$ получаются при перекристаллизации из щелочных растворов.

---

* Можно применять 27-процентный водный раствор аммиака, но выход при этом снижается вследствие разбавления раствора.

** Обстоятельный обзор свойств и реакций имидодисульфоновой кислоты можно найти в литературе [4].

Соль триаммония неустойчива и теряет при стоянии на воздухе воду и аммиак. Остаток постепенно приближается по составу к соли диаммония. Растворы триаммонийимидодисульфоната, как и все тризамещенные соли исходной кислоты, дают нерастворимые осадки при обработке хлористым барием. Эти осадки имеют переменный состав, но их можно отличить от сульфата бария по растворимости в кислотах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Berglund*, Bull. soc. chim., [2], **29**, 422 (1878).
2. *Baumgarten*, Ber., **69**, 1929 (1936).
3. *Butler, Audrieth*, J. Am. Chem. Soc., **61**, 914 (1939).
4. *Audrieth, Sveda, Sisler, Butler*, Chem. Revs., **26**, 49 (1940).
5. *Sisler, Audrieth*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1947 (1938).

54. НИТРИЛОТРИСУЛЬФОНАТ КАЛИЯ

$$KNO_2 + 4KHSO_3 \longrightarrow N(SO_3K)_3 + K_2SO_3 + 2H_2O$$

Одним из обязательных побочных продуктов реакции сульфитов с нитритами, независимо от соотношения между реактивами, является соответствующий нитрилотрисульфонат. Он становится основным продуктом, если избытку иона бисульфита дают реагировать с ионом нитрита при более высоких температурах. Нитрилотрисульфонаты являются промежуточными продуктами при получении амидосульфоновой кислоты из нитрита и бисульфита. Целесообразно готовить калиевую соль нитрилотрисульфоната, поскольку она лишь слабо растворима в воде и поэтому не так легко гидролизуется, как более растворимая соль натрия. Описанный ниже метод [1] является видоизменением процесса, предложенного Клаусом и Кохом [2].

МЕТОДИКА

Раствор 25 *г* нитрита калия (0,294 моля) в 100 *мл* воды нагревают до кипения и затем медленно добавляют при перемешивании к теплому раствору бисульфита калия, приготовленному насыщением сернистым газом раствора 100 *г* (1,78 моля) едкого кали в 200 *мл* воды.

Сразу же выпадают кристаллы нитрилотрисульфоната. После отстаивания в течение часа в маточном растворе к ним добавляют достаточное количество воды (около 1500 *мл*) для повторного растворения кристаллов при нагревании *. Затем раствору дают охладиться, причем выделяются иглообразные кристаллы, которые отфильтровывают и тщательно промывают ледяной водой **, затем спиртом и, наконец, эфиром. Вещество сохраняют в эксикаторе. Выход 65—77 *г* (54—64%). Данные анализа $N(SO_3K)_3 \cdot 2H_2O$:

	Найдено, %	Вычислено, %
K	28,8; 28,7	28,8
S	23,4; 23,8	23,6

СВОЙСТВА***

Нитрилотрисульфонат калия кристаллизуется в виде длинных блестящих игл двойного гидрата. Он очень слабо растворим в воде и не обнаруживает заметной растворимости в жидком аммиаке. В водных растворах он не дает осадка с ионами Mn^{++}, Hg^{++}, Ag^{+}, Cd^{++}, Co^{++}, Cu^{++} и Fe^{++}, но образует белый осадок с ацетатом свинца. Нитрилотрисульфонат дает осадок с ионом бария только в основном растворе. Нитрилотрисульфонат калия медленно гидролизуется в нейтральном растворе и очень быстро — в присутствии кислоты. Однако раствор можно стабилизировать добавлением основания. Если препарат тщательно очистить, его можно сохранять в эксикаторе в течение приблизительно месяца, прежде чем можно будет обнаружить разложение.

---

* В ходе кристаллизации необходимо следить, чтобы раствор оставался щелочным. В случае надобности можно добавить несколько зерен едкого кали или несколько миллилитров водного раствора аммиака. Если раствор станет хотя бы немного кислым, получится продукт гидролиза — имидодисульфонат калия.

** Промывание ледяной водой следует производить весьма тщательно, чтобы было обеспечено полное освобождение от сульфита. Присутствие этой примеси приводит к быстрому разложению нитрилотрисульфоната.

*** В литературе дается подробный обзор свойств и реакций нитрилотрисульфонатов [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sisler, Audrieth,* J. Am. Chem. Soc., **60**, 1947 (1938).
2. *Claus, Koch,* Апп., **152**, 336 (1869).
3. *Audrieth, Sveda, Sisler, Butler,* Chem. Revs., **26**, 49 (1940).

55. СЕЛЕНИД АЛЮМИНИЯ И СЕЛЕНОВОДОРОД

Селеноводород можно получить непосредственным взаимодействием водорода и селена при 250—570° [1, 2]. Количество селеноводорода в равновесной смеси является максимальным (свыше 50%) при 570°. При нагревании селена с парафином и другими высококипящими углеводородами свыше 200° получающийся селеноводород загрязнен другими газами [3, 4]. Нагреванием с водой пентаселенида фосфора [5] можно получить постоянный ток селеноводорода. Селениды железа могут быть также использованы для получения этого газа [6]. Наиболее чистый селеноводород с наилучшим выходом [7, 8] можно получить из селенида алюминия и селенида магния.

МЕТОДИКА

А. Селенид алюминия

$$2Al + 3Se \longrightarrow Al_2Se_3$$

30 *г* порошкообразного алюминия обезжиривают, промывая ацетоном и эфиром, и смешивают с 50 *г* тонко измельченного осажденного селена [9]. 5 *г* этой смеси помещают в снабженный крышкой толстостенный глиняный тигель емкостью 200 *мл*. Крышку тигля держат щипцами, в тигель бросают маленький кусок зажженной магниевой ленты и немедленно закрывают крышку. Работу следует производить в хорошо действующем вытяжном шкафе. Через несколько секунд крышку снимают и к раскаленной массе добавляют еще 3 *г* смеси, после чего вновь закрывают тигель. Обычно температура массы оказывается достаточно высокой для того, чтобы поддерживать реакцию без внесения дополнительных порций магния. Этот процесс продолжают до полного израсходования смеси. После охлаждения тигля селенид алюминия извлекают и вещество сохраняют в хорошо закрытых сосудах.

Б. Селеноводород

$$Al_2Se_3 + (3 + x)H_2O \longrightarrow 3H_2Se + Al_2O_3 \cdot xH_2O$$

(Внимание! Селеноводород представляет собой бесцветный газ с характерным едким запахом. Он обладает сильным слезоточивым действием и быстро парализует обонятельные нервы. По этой причине ни в коем случае не следует вдыхать даже минимальные количества газа. Синтез следует проводить в вытяжном шкафе в газонепроницаемой аппаратуре, предусмотрев меры для полного поглощения газа щелочами.)

Селенид алюминия помещают в сухую пол-литровую коническую колбу, снабженную вводной трубкой для газа, капельной воронкой со свежекипяченой водой и трубкой для вывода газов через поглотители, содержащие хлористый кальций и фосфорный ангидрид. Из прибора вытесняют воздух, пропуская быстрый ток азота из баллона в течение по крайней мере 10 мин. Далее поддерживают медленный ток азота и по каплям добавляют холодную воду (реакция становится бурной, если воду прибавлять быстро). Для завершения реакции (при замедлении выделения газа) вместо воды добавляют разведенную соляную кислоту.

Если использованный для приготовления селенида алюминия селен был чистым, полученный по этому методу селеноводород загрязнен только азотом и водородом. Если необходим препарат высокой степени чистоты, высушенный газ можно конденсировать в приемнике, помещенном в смесь ацетона и твердой углекислоты, и подвергнуть перегонке [8].

СВОЙСТВА

Селеноводород затвердевает при —64° и кипит при —42° (при атмосферном давлении). Чистый селеноводород бесцветен. В присутствии влаги он быстро разрушается кислородом с осаждением красного селена. Селеноводород горит синим пламенем.

Один объем воды при 25,5° растворяет 2,7 объема селеноводорода. Осадки чистых металлических селенидов можно получить, прибавляя по каплям раствор соли к избытку насыщенного водного раствора селеноводорода [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pelebon,* Z. physik. Chem., **26,** 659 (1898).
2. *Bodensteisn,* Z. physik. Chem., **29,** 429 (1899).
3. *Graefe,* Z. angew. Chem., **34,** 509 (1921).
4. *Green, Bradt,* Proc. Indiana Acad. Sci., **43,** 116 (1933).
5. *Becker, Meyer,* Ber., **37,** 2550 (1904).
6. *Hempel, Weber,* Z. anorg. Chem., **77,** 48 (1912).
7. *Fonzes-Diacon, Moissan,* Compt. rend., **132,** 1314 (1900).
8. *Moser, Doctor,* Z. anorg. Chem., **118,** 284 (1921).
9. Неорганические синтезы, сб. I, Издатинлит, 1951, стр. 117.
10. *Moser, Atynski,* Monatsh, **45,** 235 (1924).

56. СЕЛЕНОЦИАНАТЫ КАЛИЯ И НАТРИЯ

Селеноцианат калия служит исходным веществом для синтеза большого числа органических соединений. Селеноцианаты находят некоторое применение как сенсибилизаторы при изготовлении фотографических эмульсий.

Калиевую соль можно приготовить (с небольшим выходом) при сплавлении смеси желтой кровяной соли с селеном [1]. Ее же можно получить растворением селена в холодном или теплом водном растворе цианистого калия [2, 3]. Однако последний метод неудобен, так как кристаллизация селеноцианатов из воды без разложения представляет затруднения. Описанный ниже метод [4, 5] легко осуществим для приготовления больших количеств вещества и дает очень чистый продукт.

МЕТОДИКА

А. Селеноцианат калия

$$KCN + Se \longrightarrow KSeCN$$

(*Внимание!* Этот процесс и последующую очистку необходимо проводить в вытяжном шкафе. Следует одевать брезентовые или резиновые рукавицы, так как селеноцианат легко разлагается, выделяя при соприкосновении с кожей красный селен. Селен можно уда-

лить с кожи промыванием разведенным водным раствором сульфида аммония.)

Смесь 210 *г* цианида калия и 240 *г* технического серого селена плавят при 150—160° в большой фарфоровой чашке на песчаной бане или электрической плитке. Расплав перемешивают фарфоровой лопаточкой до растворения всего селена и затем дают медленно охладиться при постоянном перемешивании для предотвращения спекания в процессе затвердевания.

Холодную массу измельчают в тонкий порошок и немедленно растворяют в 1,5 *л* горячего ацетона *. Соль весьма сильно расплывается, и ее не следует оставлять на открытом воздухе. Через ацетонный раствор в течение 2 час. пропускают медленный ток углекислого газа, высушенного над фосфорным ангидридом. При этой обработке щелочь переходит в нерастворимый карбонат. Фильтрованием на воронке Бюхнера отделяют осадок, состоящий из карбонатов и теллура, и промывают его теплым ацетоном. Фильтрат переносят в перегонную колбу и отгоняют две трети введенного объема ацетона. Оставшийся раствор наливают в стакан, в котором при охлаждении отделяется значительная часть соли. Бесцветные иглы отфильтровывают и несколько раз промывают безводным эфиром. Затем их быстро переносят в вакуум-эксикатор для удаления оставшегося эфира. Маточный раствор выпаривают до половины объема для получения второй порции кристаллов. Выход 325 *г* (75%). Если оставшийся коричневый раствор прокипятить с активированным углем, можно извлечь из профильтрованного раствора еще некоторое количество чистой соли (около 65 *г*). В результате этого суммарный выход составит 90% или больше. Данные анализа KSeCN:

	Найдено, %	Вычислено, %
Sc	54,6	54,8

* Обычно рекомендуется применять метиловый или этиловый спирт. Однако эти растворители реагируют с селеноцианатом, образуя летучие дурнопахнущие алкилселениды. Применяя спирты, невозможно получить селеноцианат, лишенный запаха, каким он получается в случае применения ацетона.

Б. Селеноцианат натрия

$$NaCN + Se \longrightarrow NaSeCN$$

Селеноцианат натрия можно получать по описанному выше методу, исходя из 200 *г* цианида натрия и 320 *г* селена. Для завершения реакции требуется температура в 240—260°, причем происходит значительное обугливание цианида.

СВОЙСТВА

Селеноцианаты калия и натрия получают описанным выше путем в виде бесцветных игл, которые не разлагаются на воздухе и устойчивы при нагревании до 100°. Соли чрезвычайно сильно расплываются на воздухе; растворение их в воде сопровождается заметным понижением температуры. Водные растворы являются сильно основными. Если pH этих растворов понизить до 5 или ниже, весь селен осядет в виде мелкодисперсной красной модификации. Из водных растворов, содержащих Ag^+, Cu^+, Tl^+, Hg_2^{++}, Hg^{++} и Pb^{++}, получают осадки соответствующих металлических селеноцианатов. Ион Cu^{++} дает коричневый селеноцианат меди, который быстро разлагается, образуя черные селениды одновалентной и двухвалентной меди. Селеноцианат серебра в типичной форме образуется в присутствии аммиака; блестящие кристаллы быстро темнеют под действием солнечного света [6, 7].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Berzelius,* Jahresber., **1**, 49 (1822).
2. *Wiggers,* Ann., **29**, 319 (1839).
3. *Kypke, Neger,* Ann., **115**, 207 (1860).
4. *Muthmann, Schröder,* Ber., **33**, 1766 (1900).
5. *Birckenbach, Kellermann,* Ber., **58**, 790 (1925).
6. *Crookes,* Ann., **78**, 177 (1851).
7. *Cameron, Davy,* Chem. News, **44**, 63 (1881).

57. ГЕКСАГАЛОГЕНОТЕЛЛУРИТЫ

Галоидные соединения четырехвалентного теллура образуют соединения типа Me_2TeX_6 (где X = Cl, Br

или J), напоминающие соответствующие соединения платины. Ниже описан метод приготовления двух из этих соединений.

МЕТОДИКА

А. Гексахлортеллурит аммония [1]

$$TeO_2 + 6HCl \longrightarrow H_2TeCl_6 + 2H_2O$$

$$H_2TeCl_6 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2TeCl_6 + 2HCl$$

5 *г* двуокиси теллура растворяют в 15 *мл* концентрированной соляной кислоты и раствор выпаривают до 7,5 *мл*. Добавляют насыщенный раствор двух молярных эквивалентов хлористого аммония (3,5 *г* примерно в 12 *мл* воды) и продолжают выпаривание на паровой бане до образования массы блестящих желтых кристаллов. Кристаллы осторожно обсушивают на фильтре и затем высушивают в вакуум-эксикаторе над натронной известью. Выход 8,2—9,6 *г* (70—82,9%). Вещество гидролизуется на влажном воздухе с образованием двуокиси теллура.

Б. Гексабромтеллурит калия [2, 3]

$$TeO_2 + 6HBr \longrightarrow H_2TeBr_6 + 2H_2O$$

$$H_2TeBr_6 + 2KBr \longrightarrow K_2TeBr_6 + 2HBr$$

Двуокись теллура (0,5 *г*) растворяют в 5 *мл* 40-процентной бромистоводородной кислоты. Затем добавляют насыщенный раствор двух молярных эквивалентов бромистого калия (0,75 *г* примерно в 1,4 *мл* воды). Раствор выпаривают на паровой бане и перемешивают, при этом происходит осаждение оранжевых кристаллов. Соль перекристаллизовывают из кипящей воды, содержащей 5—10% бромистоводородной кислоты, и высушивают в вакуум-эксикаторе сначала над натронной известью и затем над серной кислотой. Выход 1,60 *г* (75%).

СВОЙСТВА

Галогенотеллуриты разлагаются чистой водой, образуя гидратированную двуокись теллура. Они растворимы без разложения в разведенных кислотах. Гексахлортел-

лурит аммония можно перекристаллизовывать из безводного метилового или этилового спирта, но гексабромтеллурит калия разлагается этими спиртами.

Алифатические и ароматические амины, а также многие алкалоиды образуют структурно хорошо выраженные кристаллические галогенотеллуриты, аналогичные солям аммония [4, 5, 6]. Были описаны также и галогенотеллуриты рубидия и цезия [7]. Все бромиды имеют красный цвет, а хлориды — желтый.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wheeler*, Am. J. Sci., 45, 267 (1893).
2. *Lenher*, J. Am. Chem. Soc., **31**, 22 (1909).
3. *Dennis, Anderson*, J. Am. Chem. Soc., **36**, 902 (1914).
4. *Lenher*, J. Am. Chem. Soc., **22**, 136 (1900); **25**, 730 (1903).
5. *Morris, Mommers*, Am. Chem. J., **23**, 486 (1900).
6. *Gutbier, Flury*, J. prakt. Chem., **86**, 150 (1912); Z. anorg. Chem., **86**, 169 (1914).
7. *Wheeler*, Z. anorg. Chem., **3**, 428 (1893).

58. ГЕЛЬ ОКИСИ ХРОМА

$$2CrO_3 + 3C_2H_5OH\ (aq.) \longrightarrow Cr_2O_3\ (aq.) + 3CH_3CHO + 3H_2O$$

Каталитически активный гель окиси хрома (3) раньше приготовляли действием разведенного раствора аммиака на разбавленный раствор соединений трехвалентного хрома [1]. Получающийся хлопьевидный осадок тщательно промывают, обычно декантацией, отделяют фильтрованием и просушивают. Подробные указания приводит Кольшюттер [2]. Процесс требует много времени и внимания (промывка часто занимает неделю). Ввиду применения разведенных растворов (0,03—0,08 *М*) выход катализатора, даже при самом крупном лабораторном оборудовании, оказывается чрезвычайно низким. Описанный здесь метод, основанный на старых наблюдениях Траубе [3], является удобным и быстрым. Применение концентрированных исходных растворов позволяет получить большие количества препарата.

МЕТОДИКА [4]

160 *г* хромового ангидрида растворяют в 2 *л* воды. К хорошо перемешиваемому раствору, при встряхивании, через каждые 5 мин. добавляют восемь порций этилового спирта по 10 *мл* каждая. *(Внимание!* Вытяжной шкаф.) Раствору дают отстояться приблизительно 4 часа, после чего к нему добавляют еще 80 *мл* этилового спирта, как было указано выше. Затем реакционную смесь энергично кипятят в течение 16 час. Необходимо перемешивать смесь в течение этого времени для предотвращения бросков. После окончания нагревания тонко измельченный осадок темнокоричневого цвета отделяют от маточного раствора (с помощью воронки Бюхнера диаметром 24 *см*) и, не промывая, сушат при 110°. Отклонения в степени гидратации осадка влияют на выход, но обычно получается 145—150 *г* геля. В случае необходимости можно дополнительно получить небольшое количество вещества (30—35 *г*), концентрируя фильтрат. Фильтрат можно также сохранить и использовать вместо равного количества воды при приготовлении следующей порции геля.

СВОЙСТВА

Сухой гель получают в виде блестящих стекловидных чрезвычайно черных частиц, по своим размерам пригодных для применения в качестве катализатора. Гель обнаруживает каталитическую активность в реакциях дегидратации спиртов, гидрогенизации олефинов, дегидрогенизации парафинов, в особенности газообразных, и ароматизации парафинов, содержащих 6 и выше углеродных атомов в цепи.

Приготовленный по настоящей методике препарат значительно более активен, чем вещество, полученное путем осаждения. Если активность осажденного геля в реакции ароматизации нормального гептана в толуол условно принять за 100, то активность восстановленного геля составит примерно 160.

Для получения вещества с максимальной каталитической активностью необходимо проводить реакцию при нагревании до возможно более полного восстановления хромового ангидрида. Если вместо кипячения реакционную смесь нагревать при циркуляции на паровой бане в течение 16 час. без перемешивания, вся она оседает в виде черного геля, который можно раздробить, профильтровать и высушить обычным путем. Полученный катализатор обнаруживает при ароматизации нормального гептана активность, выражаемую цифрой 140. При термохимическом анализе этот гель обнаруживает слабую, но, несомненно, экзотермическую реакцию при 215—220°. Хромат трехвалентного хрома, приготовленный обработкой раствора нитрата хрома аммиачным раствором хромата аммония или добавлением избытка аммиака к раствору, содержащему нитрат хрома (3) и хромовый ангидрид, обнаруживает сильно экзотермическую реакцию при нагревании до 215—220°. При приготовлении геля окиси хрома по описанному методу можно считать, что ионы Cr^{+++}, образовавшиеся в процессе восстановления, соединяются с неизмененной хромовой кислотой, образуя хромат трехвалентного хрома. Для восстановления этого соединения требуются более жесткие условия (при термохимическом анализе приготовленный по описанному методу гель не обнаруживает экзотермической реакции при 215—220°).

Как известно, окись хрома имеет зеленый цвет. Наблюдаемый цвет данного препарата, очевидно, вызван присутствием небольшого количества высшего окисла. При использовании в качестве катализатора этот высший окисел можно восстановить до засыпки путем кратковременной обработки водородом при температуре реакции.

При реакциях органических соединений при повышенных температурах все катализаторы постепенно теряют активность вследствие осаждения на поверхности углистого остатка. Данный катализатор не представляет собой исключения в этом смысле. Отработанный катализатор можно регенерировать нагреванием в токе воздуха, разбавленного азотом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lazier, Vaughen,* J. Am. Chem. Soc., **54,** 3080 (1932); *Frey, Huppke,* Ind. Eng. Chem., **25,** 54 (1933).
2. *Kohlschütter,* Z. physik. Chem., **A170,** 370 (1934); Z. anorg. allgem Chem., **220,** 370 (1934).
3. *Traube,* Ann., **66,** 87 (1848).
4. *Turkelvitch, Ruthruff,* ам. пат. 221302; C. A., **35,** 558 (1941).

59. БЕЗВОДНЫЙ ХЛОРНЫЙ ХРОМ

$$CrCl_3 \cdot 6H_2O \text{ (зеленый)} \longrightarrow CrCl_3 \text{ (фиолетовый)} + 6H_2O$$

$$2CrCl_3 \cdot 6H_2O \longrightarrow Cr_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$$

$$Cr_2O_3 + 3CCl_4 \longrightarrow 2CrCl_3 + 3COCl_2$$

$$2Cr_2O_3 + 3CCl_4 \longrightarrow 4CrCl_3 + 3CO_2$$

Безводный хлорный хром обычно получают [1—6] путем пропускания хлорирующих веществ, например хлора, хлористой серы, четыреххлористого углерода, фосгена или хлористого водорода и сероуглерода, над нагретой (около 600°) окисью хрома (3) или над смесью окисла и углерода. В последнем случае хлорид отделяют от избыточного углерода возгонкой *.

В описанном здесь методе исходным веществом является гидратированный хлорный хром. При нагревании он легко превращается в губчатую массу основного хлорида или окиси или смеси их обоих. Обладая развитой поверхностью, хлорный хром легко переходит в безводное соединение. Итоговый результат процесса показан в первом уравнении. Другие уравнения приведены с целью показать образование окиси хрома и последующую реакцию ее [6] с четыреххлористым углеродом, при которой образуются фосген и углекислый газ. В газах присутствует также гексахлорбензол [6], образовавшийся в результате пиролиза четыреххлористого углерода.

* Препарат спектральной чистоты состава $CrCl_3$ может быть получен одновременным действием на Cr_2O_3 газовой смеси (CO и Cl_2) при 900° [*Рябчиков, Шульман,* ЖПХ, VII, № 7 (1934)]. (*Прим. ред.*)

МЕТОДИКА

Для получения хлорного хрома используют прибор, изображенный на рис. 22. В качестве печи *Д* может служить любая подходящая тигельная печь, прикрываемая несколькими слоями асбеста, с отверстиями для тубуса колбы и защищенная слоем изоляционного материала толщиной 2,5 *см*. Из круглой гофрированной банки (20 × 20 *см*) можно изготовить хорошую 600-ваттную

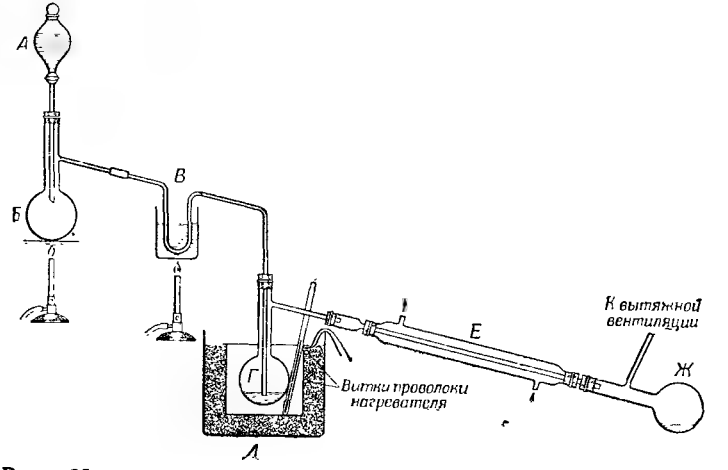


Рис. 22. Прибор для получения безводного хлорида хрома (3).

печку. Стенки банки обвертывают асбестовой бумагой. На асбестовую бумагу наматывают около 10 *м* нихромовой проволоки диаметром 0,8 *мм*, которую предварительно свертывают в спираль диаметром 3 *мм* и растягивают в длину приблизительно до 2 *м*. Нагревательный элемент связывают асбестовым шнуром для предотвращения короткого замыкания и проволоку покрывают асбестовой замазкой, применяемой для изолирования труб. После высыхания замазки печку помещают в банку большого размера, наполненную для изоляции сухой асбестовой замазкой.

(*Внимание!* Поскольку при данном процессе получается фосген, образующиеся газы выводят под вытяж-

ной колпак или за пределы помещения. Применение водоструйного насоса не приведет к желательным результатам, так как фосген не подвергается быстрому гидролизу).

В перегонную колбу *Г* емкостью 500 *мл* помещают 37 *г* гидратированного хлорного хрома $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, а в делительную воронку *А* — 100 *мл* четыреххлористого углерода. Печь включают в сеть с напряжением 110 *в*. Когда печь нагреется, а вода в стакане *В* (баня для перегрева CCl_4) закипит, проводят однократное выпаривание. Скорость выпаривания должна соответствовать вытеканию из делительной воронки одной капли в 2 сек. Зеленый гидрат плавится приблизительно при 150° и вскоре образует губчатую массу, которая заполняет колбу. Приблизительно при 300° в приемнике начинает собираться конденсат (вода и четыреххлористый углерод). При более высоких температурах выходящий газ содержит фосген и образуется безводный хлорный хром (3). Реакция завершается при нагревании печи до 650° *. Помимо следов зеленой и красной пыли, выносимых в приемник, все вещество остается в колбе в виде массы блестящих фиолетовых кристаллов, которые могут быть легко высыпаны. Было получено 20 *г* безводного хлорного хрома (91%), примерно 2 *г* осталось на стенках колбы.

СВОЙСТВА

Безводный хлорный хром образует фиолетовые «маслянистые» чешуйки, которые возгоняются при 950° и начинают диссоциировать выше 1300°. Плотность паров при температуре, не превышающей температуру диссоциации, согласуется с формулой $CrCl_3$.

Безводный хлорный хром не растворяется и не реагирует в течение некоторого времени с холодной водой. Вероятно, это объясняется тем, что твердое вещество не смачивается водой. Гидратация катализируется веществами, которые либо реагируют с без-

* Температуру определяют с помощью термопары, градуированной по трем точкам: кипения воды и плавления свинца и сурьмы.

водным соединением, либо изменяют поверхностное натяжение на границе соль — вода. Твердое вещество медленно растворяется при добавлении хлористого закисного хрома. Безводный хлорид реагирует с безводным аммиаком, образуя хлористый хлоропентааммиакат хрома (3), и некоторое количество хлористого гексааммиаката хрома (3).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mellor,* A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical, Chemistry, v. 11, New York, 1931, p. 371.
2. *Henderson, Fernelius,* A Course in Inorganic Preparations, New York, 1935, p. 68.
3. *Ufer,* Ann., **228**, 112 (1885).
4. *Hall,* J. Am. Chem. Soc., **26**, 1244 (1904).
5. *Demarcay,* Compt. rend., **104**, 112 (1887).
6. *Combaulives,* Compt. rend., **150**, 175 (1910).

60. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ХРОМА С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6C_2H_4(NH_2)_2 \longrightarrow [Cr(en)_3]_2(SO_4)_3$$

Аммиакаты трехвалентного хрома во многих отношениях близко напоминают соответствующие комплексные соединения трехвалентного кобальта. Аналогичные соединения обоих рядов обычно изоморфны и имеют одинаковый цвет. Препаративные методы получения аммиакатов кобальта могут быть иногда использованы для приготовления соответствующих аммиакатов хрома, но лучше применять другие методы. Так, смесь соли двухвалентного хрома и этилендиамина поглощает атмосферный кислород еще более активно, чем смесь соли двухвалентного кобальта и основания. Методу получения комплексных солей хрома (3) [1], основанному на приведенной выше реакции, обычно предпочитают методы, основанные на использовании легко получаемых солей трехвалентного хрома.

Сильно координирующиеся молекулы часто замещают другие во внутренней сфере комплексного соединения. Этилендиамин не активно замещает воду из гидратированного иона хрома (3), но легко замещает пиридин. Пфейффер описал приготовление хлористого *трис*-этилен-

диамина хрома (3) из трихлортрипиридина хрома [2], а также из дегидратированных хромовых квасцов [3].

Описанный здесь метод [4] аналогичен последнему, но он не требует отделения от продукта реакции сернокислого калия. Описанные ниже новые методы получения различных солей *трис*-этилендиамина хрома (3) из безводного сульфата хрома (3) могут быть применены также для приготовления соответствующих производных пропилендиамина [4].

МЕТОДИКА

А. Безводный сульфат хрома (3)

Гидратированный сульфат хрома (3) дегидратируют путем нагревания в течение нескольких дней в печи при 100—110°. Вещество, первоначально имеющее вид кусков, можно размолоть в порошок через первые два-три дня и вновь поместить в печь для дальнейшей просушки. Дегидратация закончена, когда порошок перестает обнаруживать растворимость в воде.

Б. Безводный этилендиамин [5]

500 *г* твердого едкого натра и 875 *мл* технического (70%) этилендиамина нагревают на паровой бане в течение ночи *. Горячая жидкость разделяется на два слоя, из которых верхний декантируют и нагревают с новой порцией едкого натра (150 *г*) в течение нескольких часов, вновь декантируют и перегоняют. Т. кип. 116—117° при 760 *мм*. Выход почти количественный **. Этот метод можно использовать также для дегидратации пропилендиамина.

---

* При проведении этого процесса все пробки необходимо покрыть оловянной или алюминиевой фольгой, так как пары этилендиамина сильно разрушают пробку. Этилендиамин разрушает также и резину.

** Если этилендиамин оказывается слишком сухим, он очень медленно реагирует с безводной солью хрома (3). Поэтому при настоящем синтезе не следует использовать целиком весь метод Путнэма и Кобе. Их способ связан с рециркуляцией вещества, декантированного от едкого натра с 40 *г* металлического натрия перед дестилляцией. В этом случае выход падает примерно до 75%.

В. Триэтилендиаминхромисульфат

$$[Cr(en)_3]_2(SO_4)_3$$

49 *г* (0,125 моля) безводного сульфата хрома (3) и 50 *мл* (0,75 моля) дегидратированного этилендиамина нагревают на паровой бане в конической колбе емкостью 300 *мл*, снабженной воздушным холодильником. Пробку покрывают оловянной фольгой. Через час (иногда значительно раньше) сульфат начинает терять свой яркозеленый цвет и порошкообразное состояние. Если этого не происходит в течение нескольких часов, для ускорения реакции можно добавить каплю воды. Начиная с этого момента, колбу необходимо периодически взбалтывать, для того чтобы неизменившийся сульфат подвергался воздействию этилендиамина. К концу реакции образуется коричневая масса. Избытка жидкости не наблюдается. Колбу оставляют на ночь на паровой бане. Оранжевато-желтую массу измельчают с помощью шпателя и размалывают в порошок, который промывают спиртом и просушивают на воздухе. Выход 89 *г* (95% исходя из $Cr_2(SO_4)_3$).

Г. Триэтилендиаминхромихлорид (3)

$$[Cr(en)_3]Cl_3 \cdot 3\frac{1}{2} H_2O$$

32 *г* (0,053 моля) триэтилендиаминхромисульфата растворяют в смеси 30 *мл* воды и 5 *мл* концентрированной соляной кислоты при 60—65°. Соляная кислота необходима для предотвращения образования красного вещества, очевидно, возникающего вследствие реакции комплексного сульфата с теплой водой, которое не только снижает выход, но и чрезвычайно замедляет процесс фильтрования. Раствор быстро отфильтровывают от осадка на воронке Бюхнера. 27 *мл* концентрированной соляной кислоты смешивают с 42 *мл* спирта, эту смесь добавляют к фильтрату, охлаждаемому льдом, и перемешивают. Хлорид отделяется в виде желтых кристаллов. Выход 20 *г* сырого препарата (60%, исходя из сульфата).

Приготовленный таким путем продукт загрязнен сульфатом и может быть очищен перекристаллизацией из воды. Раствор 20 *г* сырого вещества в 20 *мл* воды при 65° дает при охлаждении 12 *г* чистого препарата (60%, исходя из сырого хлорида, или 36%, исходя из сульфата).

Д. Триэтилендиаминхромигалогениды

$[Cr(en)_3]X_3$ (X=Br, J или SCN)

Бромид, иодид и роданид можно приготовлять из хлорида добавлением 100-процентного избытка твердой натриевой или аммониевой соли требуемого аниона к раствору 30 *г* триэтилендиаминхромихлорида в 100 *мл* теплой воды. Раствор быстро перемешивают и охлаждают льдом. В каждом случае кристаллизация начинается тотчас после добавления соли. Осадок отфильтровывают при отсасывании и перекристаллизовывают из воды при 65°. После охлаждения раствора кристаллы отфильтровывают при отсасывании, промывают спиртом и эфиром и сушат на воздухе. Типичные результаты приведены в следующей таблице:

Требуемая соль $[Cr(en)_3]X_3yH_2O$		NH_4X или NaX, расходуемые на 0,075 моля хлорида (100% избытка), *г*	Выход сырого препарата, исходя из $[Cr(en)_3]Cl_3X \times 3\frac{1}{2}H_2O$		H_2O для перекристаллизации, *мл*	Выход чистого препарата, исходя из сырой соли	
X	y		*г*	%		*г*	%
Br^-	4	44—46	40	98	75	31	78
J^-	1	65—68	45	96	250	32	71
SCN^-	1	34—36	30	94	100	23	77

СВОЙСТВА

Все соли триэтилендиамина хрома (3) (лутеохромовые соли) представляют собой ярко выраженные

кристаллические оранжево-желтые вещества. В то время как сульфат весьма растворим, а хлорид хорошо растворим в воде, бромид, иодид и роданид относительно нерастворимы. Все эти соли медленно разлагаются в холодной воде и быстро — в горячей, образуя темнокрасные смолистые вещества, видимо, являющиеся соединениями гидроксоаммиаката хрома. Сухие соли медленно разлагаются под влиянием света. Сухой хлорид и роданид действием тепла легко разлагаются до солей диэтилендиамина (см. синтез 61).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Balthis, Bailar*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1474 (1936).
2. *Pfeiffer*, Z. anorg. Chem., **24**, 286 (1900).
3. *Pfeiffer*, Ber., **37**, 4277 (1904).
4. *Rollinson, Bailar*, J. Am. Chem. Soc., **65**, 250 (1943).
5. *Putnam, Kobe*, Trans. Am. Electrochem. Soc., **74**, 609 (1934).

61. *ЦИС*-ДИХЛОРДИЭТИЛЕНДИАМИНХРОМИХЛОРИД И *ТРАНС*-ДИРОДАНОДИЭТИЛЕНДИАМИНХРОМИРОДАНИД

$$[Cr(en)_3]X_3 \xrightarrow{\text{нагрев.}} en + [Cr(en)_2X_2]X \quad (X=Cl \text{ или } SCN)$$

Соли триэтилендиамина хрома (3) значительно менее устойчивы, чем соответствующие соли кобальта. Они легко теряют одну молекулу этилендиамина. Температура разложения зависит от природы аниона, часть которого входит в комплексный катион в процессе термического разложения. Реакция подробно изучалась для хлорида и роданида [1] и представляет собой наилучший метод для приготовления соответствующих диацидосолей. Реакция является каталитической в каждом случае вследствие присутствия соли аммония соответствующего аниона. Как было показано Пфейффером и его сотрудниками [2], при разложении триэтилендиаминхромихлорида образуется *цис*-дихлорсоль, в то время как при разложении роданида получается *транс*-дироданосоль.

МЕТОДИКА

А. *цис*-Дихлордиэтилендиаминхромихлорид

Соль $[Cr(en)_3]Cl_3 \cdot 3^1/_2H_2O$ (см. синтез 60) перекристаллизовывают из 1-процентного водного раствора хлористого аммония *. После просушивания соли ее рассыпают тонким слоем на большом покровном стекле и нагревают до 210°. Необходим тщательный контроль температуры. При температуре выше 215° происходит более значительное разложение, в то время как при температуре ниже 200° реакция протекает очень медленно. Через несколько минут начинается образование этилендиамина и соль темнеет. Через 1—2 часа она становится красно-фиолетовой. В ходе разложения наблюдается потеря веса. Полное превращение соли в $[Cr(en)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ соответствует потере в 30,6%. Однако, после того как потеря веса достигает 26%, дальнейшее разложение протекает очень медленно и продолжать его нецелесообразно.

Продукт является не вполне чистым, но для многих целей (включая разложение на оптические антиподы) его можно очистить промыванием концентрированной соляной кислотой, охлажденной до 0°. Для перекристаллизации соль [3] быстро растворяют в воде (4 *мл* на каждый грамм соли), нагретой до 70°, фильтруют и охлаждают фильтрат смесью льда и соли. На каждый грамм израсходованной соли добавляют 1 *мл* концентрированной соляной кислоты. Красно-фиолетовые иглы фильтруют при отсасывании и промывают спиртом и эфиром. Выход 0,45 *г* (60%) на каждый грамм исходного вещества. Данные анализа $[Cr(en)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Cr	17,6	17,5

* Если соль триэтилендиамина приготовляют специально для этой цели, можно просто добавлять хлористый аммоний к жидкости, используемой для кристаллизации (см. стр. 193). Вместо этой кристаллизации соль можно тщательно растереть с хлористым аммонием, количество которого составляет около 2% от ее веса. Однако в этом случае получаются худшие результаты и разложение протекает значительно медленнее.

Для очистки сырые кристаллы можно перекристаллизовать из воды. Для получения чистого препарата необходима двух-трехкратная перекристаллизация. Соль можно также очистить путем растворения в теплой воде и добавления 3—4 объемов спирта. Однако получаемый по этому способу препарат менее чист и не так четко кристаллизован, как полученный перекристаллизацией из воды.

Теплота и длительное воздействие света приводят к разложению соединения и осаждению гидрата окиси хрома. Выход 36 *г* (65%).

ИСПЫТАНИЕ

Цианид определяют путем видоизмененного метода Кьельдаля. Пробу надлежащего объема перегоняют с 125 *мл* 3 н. серной кислоты. 100 *мл* дестиллята обрабатывают раствором 0,1 н. едкого натра, который затем титруют раствором азотнокислого серебра. Калий и хром определяют в той же пробе. Пробу разлагают царской водкой, упаривают досуха и обрабатывают водой. Затем осаждают гидрат окиси хрома добавлением аммиака. Фильтрат выпаривают с серной кислотой и содержание калия определяют по весу сульфата. Гидрат окиси хрома окисляют перекисью натрия, раствор кипятят для удаления избытка кислорода, подкисляют и титруют раствором соли железа (2), применяя в качестве внешнего индикатора гексацианферриат калия. Данные анализа $K_3[Cr(CN)_6]$:

	Найдено, %	Вычислено, %
K	37,4	36,0
Cr	15,5	16,0
CN	46,8	48,0

СВОЙСТВА

Гексацианохромиат калия образует бледножелтые кристаллы моноклинной системы. Кристаллы растворимы в воде, хорошо растворимы в жидком аммиаке и нерастворимы в спирте. Соединение устойчиво в темноте; в водном растворе медленно гидролизуется с образованием

осадка гидрата окиси хрома. Гидролиз ускоряется действием тепла и света. Минеральные кислоты легко разлагают соль. Сухая соль начинает разлагаться при 150° и, воспламеняясь при красном калении, становится черной и плавится, образуя зеленый осадок окиси хрома. При сильном нагревании кристаллы растрескиваются.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cruser, Miller,* J. Am. Chem. Soc., **28**, 1132 (1906).
2. *Christensen,* J. prakt. Chem., [2], **31**, 163 (1885).

63. ХЛОРИСТЫЙ ХРОМИЛ

$$CrO_3 + 2HCl \longrightarrow CrO_2Cl_2 + H_2O$$

$$Na_2Cr_2O_7 + 6HCl \longrightarrow 2NaCl + 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O$$

Для приготовления хлористого хромила применяются обычно следующие методы: перегонка смеси концентрированной серной кислоты с плавом хлористого натрия и хромата или бихромата щелочного металла [1]; реакция хромового ангидрида с пятихлористым фосфором или хлорсульфоновой кислотой [2, 3]; реакция хромового ангидрида с концентрированной соляной кислотой в присутствии энергичного дегидратирующего средства, например серной кислоты [4]. Последний метод удобен в выполнении и дает хороший выход хлористого хромила.

МЕТОДИКА

Раствор 150 *г* химически чистого хромового ангидрида в 100 *мл* воды помещают в трехгорлую колбу емкостью 1,5 *л*, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой, термометром и трубкой для отвода паров хлористого хромила и соляной кислоты *. Добавляют 330 *мл* концентрированной соляной кислоты и раствор охла-

* Особенно подходит мешалка, описанная в т. I «Синтезы органических препаратов». Реакцию следует вести в вытяжном шкафе, так как выделяющиеся пары ядовиты.

ждают до 0° смесью соли и льда. При перемешивании раствора из капельной воронки добавляют по каплям 450 *мл* концентрированной серной кислоты. К охладительной смеси по мере надобности добавляют лед. Скорость введения серной кислоты регулируется таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала 15—20°. По введении всей серной кислоты реакционную смесь переводят в делительную воронку. После разделения двух слоев жидкости нижний слой хлористого хромила отбирают в сосуд со стеклянной пробкой *. Выход 189 *г* (81%) **.

Препарат перегоняют с дефлегматором длиной 45 *см*. Фракция, кипящая при температуре 115—116° (735 *мм*), составляет до 65% сырого продукта. Поскольку хлористый хромил реагирует со смазкой кранов, стеклянная аппаратура со шлифами для этого процесса не рекомендуется.

При отсутствии хромового ангидрида можно применять насыщенный раствор эквивалентного количества бихромата натрия. В этом случае в процессе реакции происходит кристаллизация белых твердых веществ (предположительно сульфата и хлорида натрия). Эти вещества удаляют до отделения хлористого хромила путем фильтрования реакционной смеси через пористое стекло или стеклянную вату.

Если хлористый хромил необходимо сохранять в течение длительного времени, следы хлористого водорода удаляют, пропуская через жидкость ток сухого воздуха. После этого вещество осторожно перегоняют, запаивают в стеклянные ампулы и хранят в темноте. Однако и в этом случае препарат иногда постепенно разлагается с выделением твердого вещества. Температура кипения остающейся жидкости, тем не менее, указывает на то, что она представляет собой сравнительно чистый хлористый хромил.

---

* Верхний (кислотный) слой можно безопасно удалить, сливая его постепенно в 1500 *мл* воды, находящейся в двухлитровом сосуде (при непрерывном помешивании в течение всей операции).

** При проверке этого синтеза был получен выход 90%. Более высокий выход, повидимому, объясняется тем, что температура реакционной смеси не превышала +10°.

СВОЙСТВА

Хлористый хромил — темнокрасная жидкость с плотностью 1,92. Т. кип. 117° (760 *мм*); температура замерзания —96,5°. По запаху и внешнему виду в жидком и парообразном состоянии он напоминает бром. Препарат бурно гидролизуется и дымит на влажном воздухе. Хлористый хромил энергично реагирует с аммиаком в парообразном или жидком состоянии. Он обладает чрезвычайно сильными окислительными свойствами, вызывая воспламенение многих органических соединений. Его раствор в четыреххлористом углероде достаточно устойчив.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Etard*, Ann. chim. phys., [5], **22**, 218 (1881).
2. *Fry*, J. Am. Chem. Soc., **33**, 697 (1911).
3. *Liebknecht*, герм. пат. 524559; C. A., **25**, 4367 (1931).
4. *Low*, *Perkins*, J. Chem. Soc., **91**, 191 (1907).

64. ХЛОРОХРОМАТ КАЛИЯ

$$K_2CrO_4 + CrO_2Cl_2 \longrightarrow 2KCrO_3Cl$$

Методы приготовления хлорохромата калия включают действие соляной кислоты на бихромат калия в водном растворе [1], реакцию хлорида калия с хромовым ангидридом в водном растворе [1] и действие хлористого хромила на хромат калия, растворенный в воде или ледяной уксусной кислоте [2, 3]. Следует отдать предпочтение последнему методу, поскольку он обеспечивает хороший выход достаточно чистого хлорохромата. При первом и втором методах препарат часто содержит примеси зеленого цвета, образование которых, возможно, вызвано восстановлением некоторого количества хромата соляной кислотой.

МЕТОДИКА

Раствор 75 *г* хромата калия в 125 *мл* горячей воды помещают в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и отводной трубкой. Раствор нагревают на горелке и при перемеши-

вании реакционной смеси добавляют по каплям 86 *г* хлористого хромила *. Скорость добавления и высоту пламени горелки регулируют таким образом, чтобы температура сохранялась на уровне 90—100°. Перемешивание при этой температуре продолжают в течение часа. Затем раствор оставляют в закрытом сосуде для кристаллизации. По истечении 18 час. образовавшиеся оранжево-красные кристаллы фильтруют при отсасывании. Их следует плотно отжать и отсосать маточный раствор возможно полнее. Затем препарат помещают на пористую пластинку, покрытую часовым стеклом, и оставляют на 10 час. Выход 109 *г* (81%, исходя из хромистого калия). Данные анализа $KCrO_3Cl$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Cl	20,2; 20,2	20,3

Маточную жидкость охлаждают до 0° в охладительной смеси. Затем ей дают отстояться в течение 90 мин. и образовавшиеся кристаллы удаляют и просушивают по указанному выше способу. Эта вторая фракция кристаллов составляет около 15 *г* **, однако она обладает меньшей степенью чистоты, чем первая. Данные анализа:

	Найдено, %	Вычислено, %
Cl	19,2	19,4

Загрязненные фракции можно очищать переосаждением из ацетона. Хлорохромат калия (30 *г*) растворяют в 100 *мл* ацетона ***. Раствор фильтруют и к фильтрату постепенно добавляют 700—800 *мл* четыреххлористого углерода (при перемешивании реакционной смеси). Выход 16,6 *г* (55,3%, исходя из сырого препарата).

---

* Для полного превращения хромата требуется небольшой избыток хлористого хромила. Некоторое количество его теряется в результате испарения и некоторое количество гидролизуется.

** Выход значительно зависит от температуры. При проверке синтеза выход сырого препарата при 32° составил 70%. Однако вторая фракция составляла 30 *г* вместо 16 *г*.

*** Раствор хлорохромата в ацетоне не следует выдерживать в течение слишком продолжительного времени перед повторным осаждением, так как хлорохромат постепенно реагирует с ацетоном.

СВОЙСТВА

Хлорохромат калия образует оранжево-красные кристаллы моноклинной системы без гидратационной воды. Он разлагается при умеренном нагревании и быстро гидролизуется при растворении в воде. Препарат энергично реагирует с жидким аммиаком. При обработке концентрированной соляной кислотой он образует некоторое количество хлористого хромила, а также подвергается частичному восстановлению.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Peligot,* Ann. chim. phys., [2], **52,** 267 (1883).
2. *Geuther,* Ann., **106,** 239 (1858).
3. *Praetirius,* Ann., **201,** 1 (1880).

Глава VII

65. ИОДИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА *

Регенерация окисленных растворов

$$J_2 + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 2HJ$$

Концентрированная иодистоводородная кислота, хранившаяся в течение некоторого времени, обычно становится непрозрачной вследствие окисления. Устойчива комплексная кислота HJ_3, а иод хорошо растворим в иодистоводородной кислоте и не может быть извлечен обычными растворителями, например сероуглеродом. При обработке сероводородом при комнатной температуре иод восстанавливается до иодистоводородной кислоты. Однако эта реакция протекает медленно и по истечении нескольких часов начинает распространяться желтая окраска. Выделившаяся сера должна быть коагулирована и отфильтрована, прежде чем будет произведена перегонка препарата.

Перегонка кислоты в присутствии красного фосфора протекает быстро и успешно, если не считать вспенивания, вызываемого присутствием нерастворимого порошкообразного реактива. Более удобно применять фосфорноватистую кислоту [1].

МЕТОДИКА

Навеску иодистоводородной кислоты помещают в цельностеклянный перегонный аппарат (рис. 23). Аппарат наполняют инертным газом (азотом, водородом или углекислотой), нагревают раствор почти до кипения и прибавляют по каплям 50-процентный раствор фосфорноватистой кислоты до исчезновения красной окраски. Обычно требуется лишь несколько миллилитров раствора. Восстановление является практически мгновенным. Нагревание увеличивают и собирают бесцветную азеотроп-

---

* Синтез иодистоводородной кислоты см. «Синтезы», т. I.

ную иодистоводородную кислоту (плотность — 1,7; 57% HJ). С 500 *г* раствора иодистоводородной кислоты весь

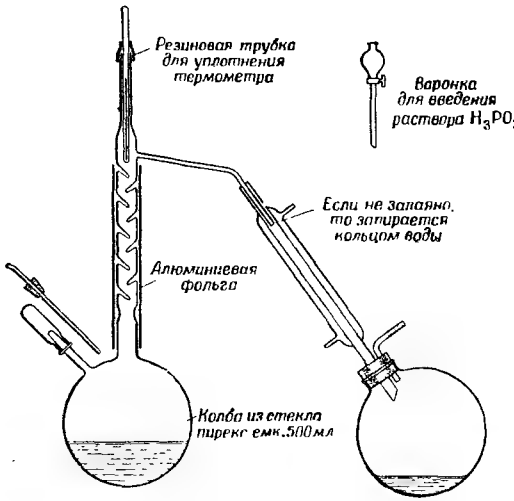


Рис. 23. Прибор для перегонки иодистоводородной кислоты. Изображенная слева трубка служит для введения инертного газа.

процесс очистки можно провести в течение менее получаса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганические синтезы, сб. 1, Издатинлит, 1951, стр. 154.

66. ОРТОПЕРИОДАТ НАТРИЯ (ПАРАПЕРИОДАТ НАТРИЯ)

$$NaJ + 4Br_2 + 10NaOH \longrightarrow Na_3H_2JO_6 + 8NaBr + 4H_2O$$

Хотя многие литературные источники [1] указывают на иодат как на исходный материал для приготовления периодатов, представляется возможным получать соеди-

нение непосредственно из иодида. Для окисления можно применять бром или хлор. Этот процесс основан на методе Ланге и Пэриса [2].

МЕТОДИКА

50 *г* иодида натрия и 264 *г* едкого натра растворяют в 2 *л* воды в сосуде емкостью 4 *л*, снабженном механической мешалкой. Раствор нагревают до 80°, начинают перемешивание и постепенно добавляют 80 *мл* чистого брома (2 *мл* в минуту) из капельной воронки, кончик которой погружен в жидкость. Температуру следует по возможности точно поддерживать на уровне 80°.

Через $^1/_2$—$^3/_4$ часа внезапно образуется большое количество осадка. Прибавление оставшегося брома производят, как указано выше. Если наблюдаются толчки, жидкость сливают с твердого вещества, вновь нагревают и добавляют остающийся бром. Осадок отсасывают на гофрированном стеклянном фильтре и промывают четырьмя порциями дестиллированной воды. После прибавления каждой порции воды (25 *мл*) отсасывание начинают не раньше, чем через 15 мин. В последнем фильтрате должны быть обнаружены лишь следы бромида или иодата. Кристаллическую массу высушивают на воздухе. Выход 85—90 *г* (93—98%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Неорганические синтезы, сб. 1, Издатинлит, 1951, стр. 162.
2. *Lange, Paris*, J. pharm. chim., **21**, 403 (1935).

67. ГЕКСАЦИАНОМАНГАНИАТ КАЛИЯ

$$3MnCl_2 + HNO_3 + 3H_3PO_4 + H_2O \longrightarrow 3MnPO_4 \cdot H_2O + NO + 6HCl$$

$$6KCN + MnPO_4 \cdot H_2O \longrightarrow K_3[Mn(CN)_6] + K_3PO_4 + H_2O$$

Гексацианоманганиат калия можно приготовлять путем окисления цианоманганата (2) калия [1, 2]. Однако последний представляет собой неустойчивое соединение, которое трудно приготовить в сколько-нибудь значитель-

ных количествах. Гексацианоманганиат калия легче получать в чистом виде при реакции цианида калия с ортофосфатом марганца (3).

ПОЛУЧЕНИЕ

Ортофосфат марганца (3) [3, 4]. К теплому раствору 34,2 *г* хлористого марганца $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ или эквивалентного количества нитрата или ацетата в 50 *мл* воды добавляют 30 *г* сиропообразной фосфорной кислоты и 10 *г* концентрированной азотной кислоты. Смесь упаривают почти досуха, причем она приобретает вначале аметистовый оттенок, а затем постепенно образует зеленовато-серый осадок. Если жидкость недостаточно хорошо перемешивают или если она слишком упарена, осадок может приставать ко дну сосуда. После охлаждения добавляют воду (около 50 *мл*), осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо промывают водой и сушат. Выход 15—23 *г* (53—80%).

Гексацианоманганиат калия [5]. 30 *г* цианистого калия растворяют в 80 *мл* воды и раствор нагревают до 80°. После прекращения нагревания медленно при непрерывном перемешивании добавляют 8 *г* ортофосфата марганца (3). *(Внимание!* Если раствор в этот момент оказывается перегретым, осаждается окись марганца, которую необходимо отфильтровать, прежде чем продолжать процесс.) Через короткое время смесь приобретает яркокрасную окраску и весь фосфат растворяется. Раствору дают остыть и упаривают на воздухе. Если образуется корка и упаривание останавливается, добавляют достаточное количество воды (5—10 *мл*) для растворения этой корки, причем остаются красные иголки кристаллов гексацианоманганиата калия. Эти кристаллы собирают и отсасывают на воронке Бюхнера досуха. Фильтрат можно снова упаривать на воздухе или обработать спиртом, в результате чего получается дополнительная порция кристаллов. Выход 7,3 *г* (94%). Для очистки соль перекристаллизовывают из воды. Данные анализа $K_3Mn(CN)_6$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Mn	16,2	16,7
N	24,7; 25,6	25,6

СВОЙСТВА

Гексацианоманганиат калия образует при кристаллизации темнокрасные призмы. При кипячении с водой происходит разложение соли и весь марганец осаждается в форме гидрата окиси марганца (3). При обработке раствора гексацианоманганиата амальгамой калия он восстанавливается до темносинего цианоманганата (2).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Eaton, Fittig*, J. prakt. Chem., [2], **28**, 14 (1883).
2. *Meyer*, Z. anorg. Chem., **81**, 390 (1913).
3. *Christensen*, Danske Via. Selsk. Föch., **94** (1896).
4. *Christensen*, J. prakt. Chem., [2], **28**, 7, 20 (1883).
5. *Christensen*, J. prakt. Chem., [2], **31**, 167 (1885).

68. β-ОКИСЬ ЖЕЛЕЗА (ВОДНАЯ)

$$2FeCl_3 + 4H_2O \longrightarrow \beta\text{-}Fe_2O_3 \cdot H_2O + 6HCl$$

В результате медленного гидролиза растворов хлорного железа получается желтый водянистый осадок, содержащий хлорид, количество которого зависит от условий образования. Рентгеновский спектр этого желтого осадка отличается от спектров α-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$, γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ и FeOCl [1, 2].

Изобара дегидратации желтого соединения является характерной для водного гидрата [1]. Эту форму окиси железа обозначают как β-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ или β-FeOOH [1], для того чтобы отличить ее от α- и γ-гидратов [3].

МЕТОДИКА

В большой конической колбе медленно нагревают 4 *л* свежеприготовленного 0,1 *М* раствора хлорного железа. Скорость нагревания должна быть такой, чтобы через 8 час. температура раствора достигала 80°. Эту температуру поддерживают в течение 2 час., после чего жидкость с образовавшимся желтым осадком оставляют стоять при комнатной температуре в течение 24 час. Затем жидкость удаляют и осадок промывают трехлитровыми порциями воды, осторожно декантируя воду. Осадок переносят в стеклянный сосуд емкостью 12 *л* и 11 раз промывают порциями воды по 12 *л* каждая, к которым добавляют весьма небольшое количество раствора аммиака, необходимое для предотвращения пептизации. Если добавлять аммиак до удаления избытка хлорного железа, оседает обычная красновато-бурая водная окись железа. Пептизация может вызвать настолько значительные потери, что выход сократится до $^1/_{10}$ обычного количества. В заключение осадок промывают порциями воды по 12 *л* каждая, центрифугируют и просушивают при 110° в электрической печи. Из 100 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ получается 35 *г* водной β-окиси. На заключительной стадии процесс

осаждения протекает очень медленно, поэтому применение центрифуги значительно сокращает время работы.

ИСПЫТАНИЕ

Количество хлоридов в пробе определяют путем растворения ее в теплой концентрированной азотной кислоте. После упаривания (для удаления избытка кислоты) и разбавления водой хлорид осаждают в форме хлористого серебра, осадок растворяют в аммиаке, повторно осаждают разведенной азотной кислотой и взвешивают обычным путем. Железо (3) в соединенных фильтратах определяют путем осаждения аммиаком и взвешивания в виде Fe_2O_3, согласно обычному методу. Характерный результат анализа дает отношение Fe : Cl, соответствующее 40 : 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Weiser, Milligan,* J. Am. Chem. Soc., **57**, 238 (1935).
2. *Weiser, Milligan,* Chem. Revs., **25**, 1 (1939).
3. Неорганические синтезы, сб. I, Издатинлит, 1951, стр. 179.

69. ГЕКСАММИНОКОБАЛЬТИСОЛИ

Гексамминокобальтисоли можно приготовлять окислением иона кобальта (2) в аммиачном растворе: 1) окислением кислородом воздуха с образованием пентамминокобальтисолей, превращаемых в гексамминокобальтисоли нагреванием с водным раствором аммиака под давлением [1—4]; 2) окислением такими веществами, как перекись водорода [5], иод [6], перманганат калия [7], двуокись свинца [8] или гипохлорит [9]; 3) окислением в присутствии катализатора, позволяющего установить равновесие между пента- и гексаамминосоединениями при комнатной температуре и атмосферном давлении. Эти соединения можно также получать косвенным путем из других гексамминокобальтисолей [10, 11].

В лучшем из каталитических методов в качестве катализатора применяют ион аммиаката серебра [12, 13] или активированный животный уголь [14]. Последний метод весьма прост, занимает немного времени и дает высокий выход чистого препарата. Для стабилизации иона ам-

миаката кобальта необходима достаточно высокая концентрация соли аммония. Уголь в этом случае служит лишь для установления равновесия. В качестве окислителя используется кислород воздуха, за исключением того случая, когда соединение кобальта (2) является незначительно растворимым в аммиачном растворе (например, при получении $[Co(NH_3)_6]Br_3$). Тогда более целесообразным является применение перекиси водорода.

МЕТОДИКА

А. Гексамминокобальтихлорид

$$4CoCl_2 + 4NH_4Cl + 20NH_3 + O_2 \longrightarrow 4\,[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

240 *г* (1 моль) хлорида кобальта (2) ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) и 160 *г* (3 моля) хлорида аммония добавляют к 200 *мл* воды. Смесь взбалтывают до растворения большей части солей. Затем добавляют 4 *г* активированного животного угля и 500 *мл* концентрированного аммиака. Воздуху дают энергично барботировать через смесь, пока красный раствор не изменит окраску на желтовато-бурую (обычно через 4 часа) *. Трубка для введения воздуха должна иметь внутренний диаметр не менее 10 *мм*, так как трубка меньшего диаметра может быть забита осаждающимся гексамминокобальтихлоридом.

Кристаллы и уголь отфильтровывают на воронке Бюхнера, затем вносят в раствор 15—30 *мл* концентрированной соляной кислоты в 1500 *мл* воды. Следует применять достаточное количество кислоты, чтобы вся смесь приобрела кислую реакцию. Затем смесь нагревают на плитке для обеспечения полного растворения и фильтруют в горячем виде. Гексамминокобальтихлорид осаждают, добавляя к фильтрату 400 *мл* концентрированной соляной кислоты и медленно охлаждая до 0°. Осадок фильтруют, промывают сначала 60-, а затем 95-процентным

* Необходимо следить, чтобы барботирование не было слишком бурным, иначе из раствора уводится часть аммиака. В этом случае красный цвет раствора не переходит в желтый. Можно добавить некоторое количество аммиака, но все же выход несколько понизится.

спиртом и высушивают при 80—100°*. Выход 230 *г* (85%). Данные анализа $[Co(NH_3)_6]Cl_3$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Co	22,0	22,0
Cl	39,8	39,8
NH_3 . . .	38,1	38,2

Б. Гексамминокобальтинитрат

1. $4Co(NO_3)_2 + 4NH_4NO_3 + 20NH_3 + O_2 \longrightarrow$
$\longrightarrow 4[Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 2H_2O$

2. $[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3HNO_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3HCl$

Метод 1. 73 *г* нитрата кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,25 моля) растворяют в 100 *мл* воды. К раствору в указанном порядке добавляют 80 *г* (1 моль) нитрата аммония, 2 *г* активированного животного угля и 180 *мл* концентрированного аммиака (около 2,5 моля). Раствор окисляют воздухом, как в методе А. Соль промывают небольшим количеством ледяной воды и растворяют на водяной бане в 1300—1500 *мл* воды, содержащей достаточное количество азотной кислоты для достижения кислой реакции. После отфильтровывания угля раствор обрабатывают 200 *мл* концентрированной азотной кислоты и оставляют охлаждаться. Осажденную соль промывают водой и спиртом и высушивают при 100°. Выход 77—79 *г* (88—90%). Данные анализа $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Co	16,9	17,0
NH_3 . . .	29,4	29,4

Метод 2. Осадок после окисления хлористого кобальта (метод А) растворяют в 1500 *мл* воды, содержащей 15—30 *мл* концентрированной азотной кислоты. Уголь удаляют и соль осаждают 450 *мл* концентрированной азотной кислоты. Кристаллы промывают двумя пор-

* Если соль просушивать при более высокой температуре, то она приобретает иногда зеленую окраску. Первоначальный цвет восстанавливается путем повторного растворения и осаждения соляной кислотой.

циями спирта по 200 *мл* каждая (для удаления избытка кислоты) и просушивают при 100°. Выход 103 *г* (88%). По прибавлении к раствору соли азотнокислого серебра обнаруживается лишь незначительное помутнение.

В. Гексамминокобальтибромид

$$CoCO_3 + 2HBr \longrightarrow CoBr_2 + H_2O + CO_2$$

$$2CoBr_2 + 2NH_4Br + 10NH_3 + H_2O_2 \longrightarrow 2[Co(NH_3)_6]Br_3 + 2H_2O$$

24 *г* (0,20 моля) карбоната кобальта * (2) постепенно добавляют в 100 *мл* 45-процентной бромистоводородной кислоты (0,80 моля). Затем в раствор вводят 2 *г* активированного животного угля и 120 *мл* концентрированного аммиака (1,6 моля NH_3). Появляющийся осадок соли кобальта (2) в расчет не принимают. При перемешивании к раствору постепенно добавляют 40 *мл* 30-процентной перекиси водорода (0,40 моля). По прекращении бурного вскипания значительная часть осадка кобальта (2) переходит в гексамминокобальтибромид. Для завершения реакции смесь в течение 5 мин. нагревают на паровой бане и затем оставляют на полчаса. Выпавшую соль в смеси с углем отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и обрабатывают 900—1000 *мл* воды, содержащей достаточное количество бромистоводородной кислоты, для того чтобы придать смеси слабокислую реакцию. Смесь нагревают на паровой бане до растворения всей соли. К горячему раствору добавляют 50 *мл* 45-процентной бромистоводородной кислоты и постепенно охлаждают до 0°. Вещество фильтруют, промывают ледяной водой, затем спиртом и высушивают при 100°. Выход около 65 *г* (80%). Данные анализа $[Co(NH_3)_6]Br_3$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Co	14,7	14,7
Br	59,9	59,8
NH_3 . . .	25,3	25,5

* Если требуется точнее определить выход гексамминосоединения, углекислый кобальт следует проанализировать на содержание кобальта.

Г. Гексамминокобальтиоксалат

$$2[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3Na_2C_2O_4 + 4H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O + 6NaCl$$

Гексамминокобальтиоксалат получают взаимодействием кобальтихлорида с растворимым оксалатом [15]. Соль, высушенная при 96°, содержит 4 моля воды. Этот метод осаждения позволяет количественно определить содержание в смеси иона кобальтигексаммина.

СВОЙСТВА

Гексамминокобальтисоли получают в виде красновато-бурых кристаллов (при значительном раздроблении оранжевато-желтых). Растворимость в воде (в молях на литр при 20°): хлорида — 0,26, нитрата — 0,52, сульфата — 0,020, оксалата (18°) — 0,00069, бромида (18°) — 0,04. В жидком аммиаке при —80° комплексный хлорид образует аммиакат состава $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \cdot 6NH_3$. Оксалат растворим в растворе щавелевой кислоты. Образуется большое число двойных солей.

Подробное описание свойств и условий образования остальных солей см. [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fremy*, Ann. chim. phys., [3], **35**, 257 (1852).
2. *Jörgensen*, Z. anorg. Chem., **17**, 455 (1898).
3. *Lamb, Larson*, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2025 (1920).
4. *Г. Бильтц* и *В. Бильтц*, Упражнения по неорганической химии, Одесса, 1908, стр. 188.
5. *Morgan, Main Smith*, J. Am. Chem. Soc., **121**, 1970 (1922).
6. *Jörgensen*, J. prakt. Chem., [2], **23**, 229 (1881).
7. *Mills*, Phil. Mag., [4], **35**, 245 (1868).
8. *Braun*, Ann., **142**, 52 (1867).
9. *Jacobsen*, Overs. Danske Selsk. Forh., **1889**, 564.
10. *Jörgensen*, Z. anorg. Chem., **17**, 455 (1898).
11. *Biltz*, Z. anorg. Chem., **83**, 178 (1914).
12. *Jacobsen*, Overs. Danske Selsk. Forh., **1899**, 575.
13. *Biltz*, Z. anorg. Chem., **83**, 177 (1914).
14. *Bjerrum*, Metal. Ammine Formation in Aqueous Solutions, Copenhagen, 1941, p. 241.
15. *Sörensen*, диссертация, Copenhagen, p. 64.
16. *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, 58 B, S. 46—72 (1930).

70. ТРИЭТИЛЕНДИАМИНКОБАЛЬТИХЛОРИД

$$4CoCl_2 + 8C_2H_4(NH_2)_2 + 4C_2H_4(NH_2)_2 \cdot HCl + O_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4[Co(en)_3]Cl_3 + 2H_2O$$

Оба атома азота этилендиамина способны к образованию координационных связей с ионами металлов. Образующиеся при этом пятичленные циклические соединения являются весьма устойчивыми. Многие аммиакаты кобальта (3) действием водного раствора этилендиамина превращаются в триэтилендиаминкобальтихлорид.

Йоргенсен [1] получал триэтилендиаминкобальтихлорид нагреванием $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ с водным раствором этилендиамина. Гроссман и Шюк [2] приготовляли эту соль окислением смеси хлорида кобальта (2), этилендиамина и воды. Описанный ниже метод основан на последнем из перечисленных вариантов.

МЕТОДИКА

61 *г* 30-процентного этилендиамина частично нейтрализуют 17 *мл* 6 н. соляной кислоты и полученную смесь вливают в раствор 24 *г* хлористого кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 75 *мл* воды. Кобальт окисляют, пропуская через раствор в течение 3 час. сильную струю воздуха. Затем раствор упаривают на водяной бане до появления на поверхности корки (объем в это время будет составлять 15—20 *мл*), добавляют 15 *мл* концентрированной соляной кислоты и 30 *мл* этилового спирта. После охлаждения кристаллы триэтилендиаминкобальтихлорида фильтруют и промывают спиртом, пока промывная жидкость не станет бесцветной. После этого кристаллы промывают эфиром или высушивают в сушильном шкафе. Выход 31 *г* (89%).

СВОЙСТВА

Триэтилендиаминкобальтихлорид кристаллизуется в виде оранжевато-желтых игл. Соль легко растворима в воде и совершенно нерастворима в обычных органических растворителях; растворимость в 6 н. соляной кислоте составляет около 3%. Препарат устойчив при нагревании

до 200° и лишь медленно разлагается сероводородом и едким натром.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jörgensen*, J. prakt. Chem., [2], **39**, 8 (1899).
2. *Grossmann, Schück*, Ber., **39**, 1899 (1906).

71. *ЦИС-* И *ТРАНС*-ДИХЛОРДИЭТИЛЕНДИАМИНКОБАЛЬТИХЛОРИД. РАЗЛОЖЕНИЕ *ЦИС*-ФОРМЫ

Одним из наиболее хорошо известных и легко получаемых комплексных соединений, которые можно разложить на оптически активные формы, является *цис*-дихлордиэтилендиаминкобальтихлорид. Его часто применяют при стереохимических исследованиях, а также в качестве промежуточного продукта для получения других комплексных солей кобальта. Наиболее полные указания по приготовлению *транс*-соли даны в работе В. Тупицыной [1]. Иоргенсен [2] описал превращение *транс*-модификации в *цис*. Последняя может быть легко разложена по способу, описанному Байяром и Отэном [3].

ПОЛУЧЕНИЕ

А. Приготовление *транс*-формы

$$\{4CoCl_2 + 8C_2H_4(NH_2)_2 + 8HCl + O_2 \longrightarrow 4\ транс\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot$$

$$\cdot HCl + 2H_2O;\ транс\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot HCl \xrightarrow{нагрев.}$$

$$\longrightarrow транс\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl + HCl\}$$

600 *г* 10-процентного раствора этилендиамина при перемешивании прибавляют к раствору 160 *г* хлористого кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) в 500 *мл* воды в 2-литровой бутыли или стакане. Через раствор в течение 10—12 час. пропускают энергичный ток воздуха (более длительная аэрация вызывает нежелательные вторичные реакции). Добавляют 350 *мл* концентрированной соляной кислоты, и раствор упаривают на паровой бане до образования на поверхности корки (750 *мл*). Затем ему дают остыть и после отстаивания в течение ночи отфильтровывают ярко-зеленые квадратные пластинки гидрохлорида *транс*-модификации. Кристаллы промывают спиртом и эфиром и вы-

сушивают при 110°. При этой температуре хлористый водород отщепляется и кристаллы превращаются в бледно-зеленый порошок. Выход 83 *г* (52%, исходя из этилендиамина).

Б. Превращение в *цис*-модификацию

$$\textit{транс}\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl \xrightarrow{\text{нагрев. в } H_2O} \textit{цис}\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl$$

При упаривании досуха на паровой бане нейтрального раствора *транс*-формы она превращается в *цис*-форму. Неизменившееся количество *транс*-формы можно удалить промыванием небольшим количеством холодной воды. Превращение можно завершить также путем повторного упаривания. Упаривание нельзя проводить более 2—3 раз, так как наблюдается некоторое разложение соли. Выход 65—70 *г*.

В. Разложение *цис*-формы на оптические изомеры

$$\textit{цис}\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl + NH_4[C_{10}H_{14}O_4SBr] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \textit{цис}\text{-}[Co(en)_2Cl_2]\,[C_{10}H_{14}O_4SBr] + NH_4Cl$$
$$\textit{цис}\text{-}[Co(en)_2Cl_2]\,[C_{10}H_{14}O_4SBr] + HCl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \textit{цис}\text{-}[Co(en)_2Cl_2]Cl + H[C_{10}H_{14}O_4SBr]$$

40 *г* измельченной рацемической *цис*-формы *как можно быстрее* растворяют в 1120 *мл* воды, предварительно охлажденной до 15—17°. Раствор быстро фильтруют и к фильтрату добавляют 88 *г* твердого *d*-*α*-бромкамфор-π-сульфоната аммония. Смесь в течение 30 мин. перемешивают при температуре 15—17°; *l*-*цис*-дихлордиэтилендиаминкобальтихлорид *d*-*α*-бромкамфор-π-сульфонат профильтровывают и промывают спиртом, а затем эфиром. Выход 20—25 *г*.

Эту соль размалывают в охлажденной до температуры льда ступке со смесью концентрированной соляной кислоты, спирта и эфира (1 : 1 : 1), также охлажденной до 0°. На каждые 10 *г* соли используют 75 *мл* смеси. Через несколько минут *l*-*цис*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$ профильтровывают и промывают спиртом, а затем эфиром. Выход (5 *г*) почти достигает теоретического количества. Удельное вращение (Na_d) 0,4-процентного раствора составляет — 200°, а 0,1-процентного раствора + 215°.

Другой оптический изомер комплексной соли не может быть осажден из раствора. Выпаривание раствора вызывает разложение. α-Бромкамфор-π-сульфонат может быть регенерирован из фильтрата от осаждения *цис*-дихлоросоли добавлением избытка углекислого аммония и упариванием жидкости до небольшого объема. После охлаждения соль аммония кристаллизуется, в растворе остается чрезвычайно растворимый карбонатодиэтилендиаминкобальтихлорид. Смесь соляной кислоты, спирта и эфира удаляют упариванием в вакууме досуха и обрабатывают водой. Регенерацию проводят, как было указано выше. Суммарный выход продукта регенерации составляет около 75%.

СВОЙСТВА

Обе соли (*транс*- и *цис*-) легко растворимы в воде, но нерастворимы в обычных органических растворителях. В водном растворе они образуют хлороаквосоли и небольшое количество диаквосолей. Оптически активная *цис*-соль полностью рацемизируется в растворе при комнатной температуре в течение одного дня. При этом раствор становится яркокрасным. Упаривание раствора аквосолей досуха приводит к получению *цис*-дихлоросоли. Окраска *цис*- и *транс*-дихлоросолей является типичной для дихлортетрамминокобальти- и хромисолей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Тупицына*, диссертация, Zürich, 1912.
2. *Jörgensen*, J. prakt. Chem., **39**, 16 (1889); **41**, 448 (1890).
3. *Baltar*, *Auten*, J. Am. Chem. Soc., **56**, 774 (1934).

72. ГЕКСАЦИАНОКОБАЛЬТИАТ КАЛИЯ

$$CoCl_2 + 2KCN \longrightarrow Co(CN)_2 + 2KCl$$

$$Co(CN_2) + 4KCN \longrightarrow K_4Co(CN)_6$$

$$2K_4Co(CN)_6 + 2H_2O \longrightarrow 2K_3[Co(CN)_6] + 2KOH + H_2$$

Грубэ [1] описывает метод приготовления гексацианокобальтиата калия из цианида калия и карбоната кобальта с последующим окислением цианокобальтоата до цианокобальтиата и очисткой путем многократной кри-

сталлизации из воды. Приводимый ниже метод был впервые описан Цвенгером [2] и позднее Бенедетти-Пихлером [3]. Он имеет преимущества по сравнению с методом Грубэ, так как цианид кобальта (2) первоначально осаждают и промыванием освобождают от хлористого калия. В противном случае эту смесь пришлось бы отделять от цианокобальтиата калия перекристаллизацией из воды.

ПОЛУЧЕНИЕ

Цианид кобальта (2) осаждают из энергично перемешиваемого кипящего раствора 48 *г* хлорида кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) в 500 *мл* воды, добавляя по каплям раствор 30 *г* цианида калия примерно в 200 *мл* воды. Красновато-бурый осадок цианида кобальта отфильтровывают при отсасывании, промывают холодной водой и еще влажным переносят в сосуд, содержащий 60 *г* цианида калия, растворенного в 150—200 *мл* воды. Смесь перемешивают до полного растворения осадка *. Яркокрасный раствор цианокобальтоата калия нагревают до кипения, которое поддерживают в течение 10—15 мин. Раствор приобретает желтоватую окраску цианокобальтиата калия. Его фильтруют еще в горячем виде. При охлаждении раствора образуются желтые кристаллы соли. Их отфильтровывают и промывают небольшим количеством холодной воды. Маточный раствор можно сконцентрировать упариванием на паровой банс, профильтровать и охладить и затем отфильтровать и промыть образовавшиеся кристаллы. Этот процесс можно повторять 2—3 раза.

Для очистки сырые кристаллы перекристаллизовывают из воды. Для получения чистого препарата достаточно двухкратной перекристаллизации. Быстро проводимое испытание на чистоту заключается в подкислении некоторого количества раствора соли уксусной кислотой и непродолжительном его кипячении. Чистая соль не вызовет помутнения вовсе или вызовет лишь незначительное помутнение. Выход может превышать 90% от теоретического.

* Целесообразно применять небольшой избыток цианида, так как при недостатке цианида в результате отстаивания осаждается зеленый $K_2Co[Co(CN)_6]$.

АНАЛИЗ

Азот определяют по методу Дюма. Кобальт и калий определяют в той же пробе. Пробу разлагают концентрированной серной кислотой, кобальт отделяют от калия осаждением сульфида кобальта, а затем определяют, как сульфат. Калий также определяют, как сульфат. Данные анализа $K_3Co(CN)_6$:

	Найдено, %	Вычислено, %
K	35,3	35,9
Co	17,7	17,8
N	25,3	25,5

СВОЙСТВА

Кристаллы цианокобальтиата калия имеют слабую желтоватую окраску и принадлежат к моноклинной системе. Их удельный вес 1,906. Соединение не гидролизуется сколько-нибудь заметно в растворе. Концентрированные минеральные кислоты разлагают его. При нагревании до умеренной температуры соль плавится с разложением, образуя оливковую массу. Эти кристаллы весьма растворимы в воде при комнатной температуре, лишь очень незначительно растворимы в жидком аммиаке при — 33° и нерастворимы в спирте. Реакцией получения цианокобальтиата калия пользуются иногда в качественном анализе для разделения кобальта и никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Grube, Z.* Elektrochem., **32**, 561—566 (1926).
2. *Zwenger,* Ann., **62**, 163 (1847).
3. *Benedetti-Pichler,* Z. anal. Chem., **70**, 258—259 (1927).

73. ТЕТРАЦИАНОНИКЕЛОАТ КАЛИЯ

$$NiSO_4 \cdot 6H_2O + 2KCN \longrightarrow Ni(CN)_2 + K_2SO_4 + 6H_2O$$

$$Ni(CN)_2 + 2KCN + H_2O \longrightarrow K_2Ni(CN)_4 + H_2O$$

Тетрацианоникелоат калия можно получать действием избытка цианида калия на раствор соли никеля с после-

дующей кристаллизацией [1—3]. Однако предварительное осаждение цианида никеля с последующим растворением в цианиде калия позволяет осуществлять удаление остальных растворимых солей калия до кристаллизации тетрацианоникелоата калия.

МЕТОДИКА

Цианид никеля. 60 *г* сульфата никеля $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ растворяют в 200 *мл* воды. К этому раствору при перемешивании постепенно добавляют 29,7 *г* цианида калия, растворенных в 70 *мл* воды. Немедленно образуется серовато-зеленый осадок цианида никеля, который промывают для освобождения от сульфата и отфильтровывают на воронке Бюхнера. Выход 24,8 *г* (98%).

Тетрацианоникелоат калия. 29,2 *г* цианида калия растворяют примерно в 30 *мл* воды. К этому раствору добавляют твердый цианид никеля, который растворяется, образуя яркокрасный раствор. Этот раствор нагревают на плитке до образования мелких кристаллов. Кристаллы вновь растворяют и раствору дают охладиться Таким путем получаются крупные, хорошо сформированные кристаллы. Выход 57,4 *г* (97%).

СВОЙСТВА [4]

Тетрацианоникелоат калия кристаллизуется в форме оранжево-красных кристаллов моноклинной системы [1], содержащих одну молекулу кристаллизационной воды [2]. Эта вода теряется при нагревании до 100°. Соль чрезвычайно растворима даже в холодной воде [3]. Она разлагается под действием минеральных кислот с осаждением цианистого никеля. При добавлении гипобромита натрия соль легко разлагается, причем гидратированная перекись никеля выпадает в виде черного осадка.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rammelsberg*, Pogg. Ann., **90**, 35 (1853).
2. *Balard*, Compt. rend., **19**, 909 (1844).
3. *Wöhler*, Pogg. Ann., **3**, 177 (1825).
4. *Gmelin-Friedheim*, Handbuch der anorganischen Chemie, 5, 135.

74. КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ*

Карбонилы металлов представляют особый интерес для химии металлов. Эта группа соединений не только обнаруживает некоторые поразительные физические свойства, но их строение является необычайным вызовом по адресу всех теорий химических связей. Образующие истинные карбонилы элементы располагаются в группах VI, VII и VIII периодической системы Менделеева. В таблице помещены карбонилы этих металлов.

Периоды	Группа VI	Группа VII	Группа VIII		
			подгруппа А	подгруппа Б	подгруппа В
Первый большой период	$Cr(CO)_6$		$Fe(CO)_5$ $Fe_2(CO)_9$ $Fe_3(CO)_{12}$	$Co_2(CO)_8$ $Co_4(CO)_{12}$	$Ni(CO)_4$
Второй большой период	$Mo(CO)_6$		$Ru(CO)_5$ $Ru_2(CO)_9$ $[Ru(CO)_4]_n$	$Rh_2(CO)_8$[6] $[Rh(CO)_3]_n$[6] $Rh_4(CO)_{11}$[6]	
Третий большой период	$W(CO)_6$	$[Re(CO)_6]_2$[7]	$Os(CO)_5$	$Ir_2(CO)_8$ $[Ir(CO)_3]_n$	

Известны также следующие весьма сходные нитрозилкарбонилы и гидриды карбонилов:

$Fe(CO)_4H_2$ $Fe(NO)_2(CO)_2$	$Co(CO)_4H$ $CoNO(CO)_3$
$Ru(CO)_4H_2$	$Rh(CO)_4H$[6]
	$Ir(CO)_4H$

* Имеется несколько обзорных статей [1—5] о карбонилах металлов.

МЕТОДИКА

Большинство карбонилов можно получать непосредственным взаимодействием металла с окисью углерода. Необходимо, чтобы металл находился в очень активном состоянии (например, свежевосстановленный из окисла или из соли). В тонкоизмельченном состоянии свежеприготовленный никель легко соединяется с окисью углерода при комнатной температуре и атмосферном давлении (см. синтез 75). Для других металлов требуются более высокие температуры (до 400°) и очень высокие давления (до 700 *атм*). Трикарбонил нитрозила кобальта получают обработкой специально приготовленного кобальта смесью окиси углерода и окиси азота.

Карбонилы получают также из солей металлов и окиси углерода в присутствии различных реагентов-восстановителей. Восстановление может быть также осуществлено сухим путем — обработкой окисью углерода смеси соли металла и тонкоизмельченного серебра или меди [8]:

$$RuJ_3 + 3Ag + 5CO \longrightarrow Ru(CO)_5 + 3AgJ.$$

В органических растворителях реактив Гриньяра способен вступать в реакции с галогенидами металлов. К числу этих реакций относится частичное восстановление соли. Повидимому, окись углерода способна соединяться с одним из продуктов восстановления, который после разложения кислотой образует в числе других продуктов и карбонил металла. В водных растворах восстановление может быть осуществлено сульфидами, цианидами (см. синтез 76) и даже самой окисью углерода в сильнощелочных растворах:

$$3NiCl_2 + Na_2S + 12CO + 6NaOH \longrightarrow 3Ni(CO)_4 + Na_2SO_3 + 6NaCl + 3H_2O$$

$$NiCl_2 + KCN + 2NaOH + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4 + KNCO + 2NaCl + H_2O$$

$$2CoCl_2 + 12KOH + 11CO \longrightarrow 2KCo(CO)_4 + 3K_2CO_3 + 4KCl + 6H_2O$$

Для последней реакции является важным присутствие какого-либо носителя, например цистеина или цианида. Повидимому, носитель образует промежуточный комплекс, содержащий окись углерода и кобальт, который затем реагирует, образуя соль карбонилгидрида и регенерируя носитель.

СВОЙСТВА

Монометаллические карбонилы являются достаточно летучими для определения молекулярного веса по методу плотности паров при температурах, лежащих, как правило, ниже 100°. Следующие карбонилы способны возгоняться: $Fe_2(CO)_9$; $Co_2(CO)_8$; $Ru_2(CO)_9$. Все карбонилы не растворяются в полярных растворителях и хорошо растворяются в большинстве органических растворителей. При нагревании карбонилы разлагаются на окись углерода и металл. В случае монометаллических карбонилов в качестве промежуточных продуктов разложения могут образоваться полиметаллические карбонилы.

В то время как физические свойства карбонилов металлов резко отличимы от свойств и окиси углерода и данного металла, химическое поведение карбонилов во многом является характерным для металла и окиси углерода. Так, карбонил никеля бурно реагирует с бромом, образуя бромистый никель и освобождая окись углерода:

$$Ni(CO)_4 + Br_2 \rightarrow NiBr_2 + 4CO.$$

Напротив, реактивы Гриньяра действуют исключительно на окись углерода в тетракарбониле никеля, и никель выпадает в виде черного осадка. Однако другие реактивы оставляют незатронутой основную структурную схему молекулы карбонила. Например, окись углерода может лишь частично замещаться галогенидами с образованием карбонилгалогенидов. Молекулы-доноры электронов типа аммиака образуют при действии на карбонилы аммиакаты карбонилов типа $Fe(CO)_3(NH_3)_2$. Действие водорода (обычно в сильнощелочных растворах) приводит к образованию карбонилгидридов. Все карбонилы активны по отношению к кислороду воздуха, а некоторые из них склонны к самовоспламенению. Все или почти все карбонилы чрезвычайно ядовиты.

СТРОЕНИЕ

Карбонилы металлов представляют собой типичные ковалентные соединения, в которых так называемые «первичные» валентные связи металлов не являются активными. Основа образования карбонилов заключается

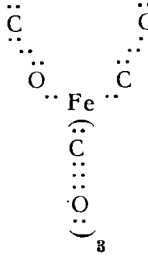
в их устойчивой электронной конфигурации, соответствующей электронной конфигурации инертных газов. Если предположить, что окись углерода имеет строение C : : : O :, а строение карбонила металла — $M(: C: : : O :)_x$, станет ясно, что число электронов в атомных системах металла для $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$ и $Ni(CO)_4$ составляет $24 + 12$, $26 + 10$ и $28 + 8$, или 36. Это соответствует числу электронов инертного газа криптона. Это же справедливо для полиметаллических карбонилов, если предположить, что образование карбонильных мостиков между атомами металлов обусловлено одновременным сдвигом свободных пар электронов от атома углерода и кислорода к двум атомам металла.

Схема

$(: O : : : C :)_3Co : C : : : O : Co(: C : : : O :)_4$

(Ср. число электронов для Co = 36)

$(: O : : : C :)_3Fe : C : : : O : Fe(: C : : : O :)_3$



Эту схему можно расширить и включить в нее гидриды и галогениды карбонилов, если учесть, что каждый атом водорода и галогена отдает электронной системе металла лишь один электрон. Таким образом, число электронов железа и кобальта в $H_2Fe(CO)_4$ и $HCo(CO)_4$ составляет 36, что соответствует криптону. Для Re в $Re(CO)_5X$ это число равно 86 $(75 + 10 + 1)$, что соответствует радону. Так как для приобретения устойчивой конфигурации кобальту требуется нечетное число электронов, образование гидрида монометаллического карбонила оказывается возможным даже в том случае, когда существование самого монометаллического карбонила невозможно. Формулы многих карбонилов аммиакатов указывают на то, что пары электронов из атома азота, $:NR_3$, могут быть сдвинуты к атому

металла так же, как и пара электронов из молекулы окиси углерода. Наконец, в эту же схему могут быть включены карбонилы нитрозила, если считать, что молекула окиси азота : N ⁝⁝ O : дает не два, а три электрона в электронную систему металла. Таким же путем можно объяснить и образование монометаллического соединения кобальта.

ПРИМЕНЕНИЕ

Основное применение карбонилы находят при приготовлении чистых металлов. Процесс Монда для рафинирования никеля и приготовления чистого железа для специальных целей, например магнитных сердечников, основан на образовании летучего карбонила, очищении паров от примесей, содержащихся в исходных металлах, и последующем разложении для получения чистого металла. Карбонилы хрома, молибдена и вольфрама были применены в масспектроскопии для определения устойчивых изотопов соответствующих металлов [9]. Карбонил никеля был использован для приготовления металлических зеркал и для покрытия различных предметов тонкими металлическими пленками. Карбонил железа находит применение в качестве антидетонатора в горючем для двигателей внутреннего сгорания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Blanchard*, Chem. Rev., **21**, 3 (1937); **26**, 409 (1940).
2. *Trout*, J. Chem. Education, **14**, 453, 575 (1937); **15**, 133 (1938).
3. *Emeléus, Anderson*, Modern Aspects of Inorganic Chemistry, New York, 1938, pp. 390—431.
4. *Wardlaw*, Ann. Repts, **31**, 99 (1934).
5. *Welch*, Ann. Repts, **33**, 71 (1941).
6. *Hieber, Lagally*, Z. anorg. allgem. Chem., **251**, 96 (1943).
7. *Hieber, Fuchs*, Z. anorg. allgem. Chem., **248**, 256 (1941).
8. *Hieber, Behrens, Teller*, Z. anorg. allgem. Chem., **249**, 26 (1942).
9. *Aston*, Proc. Roy. Soc. (London), **A130**, 306, 308 (1931); **A132**, 491 (1931).

75. ТЕТРАКАРБОНИЛ НИКЕЛЯ [1]

$$Ni + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

В лабораторных условиях наиболее целесообразно получать тетракарбонил никеля из металлического никеля и окиси углерода при атмосферном давлении и комнатной

температуре. Однако никель должен быть в чрезвычайно активном состоянии. Эта активность значительно повышается в присутствии очень небольшого количества ртути. Следы кислорода заметно подавляют активность, но, как ни странно, небольшое количество сероводорода нарушает влияние кислорода. Однако при приготовлении тетракарбонила никеля по описанному ниже методу сероводород не требуется.

МЕТОДИКА

(Внимание! Следует чрезвычайно тщательно следить за тем, чтобы отсутствовала возможность утечки паров карбонила никеля из аппаратуры в помещение. Запах карбонила никеля не является достаточно характерным, чтобы сигнализировать об опасности. При вдыхании этих

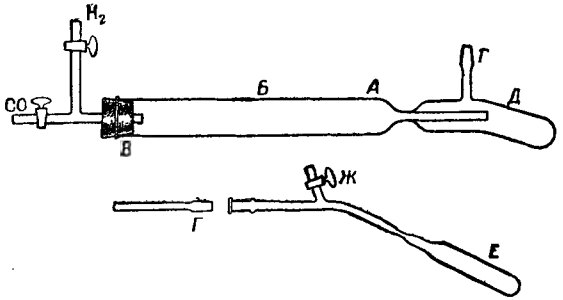


Рис. 24. Прибор для приготовления и хранения тетракарбонила никеля.

паров окись углерода соединяется с гемоглобином, коллоидальный никель разносится кровью в различные органы тела, и вызванное физиологическое действие является неустранимым.)

Активный никель приготовляют из формиата никеля с помощью прибора, изображенного на рис. 24. Поскольку карбонил никеля не должен соприкасаться с резиной, приемник припаивают к реакционной трубке. В *А* вставляют пробку из стеклянной ваты, предназначаемую в качестве фильтра. Формиат никеля смешивают с небольшим количеством окиси ртути (1% от веса формиата), и смесь помещают в трубку на участке *Б*. Открытый конец труб-

ки *В* закрывают резиновой пробкой, в которую вставлен тройник для впуска водорода и окиси углерода. Трубку помещают в печь поворотного типа. Водород следует предварительно пропускать над нагретой медью или платиной для удаления кислорода и через трубку с фосфорным ангидридом для удаления воды. Источники водорода и окиси углерода (см. синтез 22) присоединяют к реакционной трубке посредством толстостенных резиновых трубок достаточной длины, чтобы можно было надлежащим образом перемещать прибор. К концу стеклянной трубки *Г* присоединяют резиновую трубку, ведущую через ртутный клапан к стеклянному капилляру, вставленному в нижнюю часть лабораторной горелки, расположенной в вытяжном шкафе. Пламя вызывает разрушение ядовитого тетракарбонила никеля, сопровождаемое появлением яркосерой окраски, являющейся чрезвычайно чувствительным индикатором этого вещества.

После пропускания через газопроводные трубки соответствующих газов в систему пускают равномерный ток водорода и температуру печи повышают до 190—200°. Чем медленнее протекает восстановление никеля, тем более активным он становится. Водород не является необходимым для восстановления формиата никеля, но служит для удаления паров воды. Ни в коем случае температура обогрева не должна превышать 200°.

После охлаждения трубки до комнатной температуры ее помещают в вытяжной шкаф в вертикальном положении так, что газ поступает сверху. Приемник *Д* погружают в охладительную смесь из твердой углекислоты и спирта в сосуде Дьюара и дают свободно поступать окиси углерода. При этом необходимо наличие клапана для предотвращения засасывания воздуха в прибор через отводную трубку. После удаления водорода отводную трубку почти совсем или даже полностью закрывают и окиси углерода дают поступать с такой скоростью, с какой она может вступать в реакцию. Жидкий тетракарбонил никеля, равно как и его пары, будет поступать в приемник и замерзать, образуя белое твердое вещество.

После того как весь тетракарбонил никеля перейдет в приемник, отводную трубку можно закрыть и твердому веществу в приемнике дать расплавиться; жидкость оста-

вляют в атмосфере окиси углерода до переливания ее в ампулу.

(*Внимание!* Тетракарбонил никеля никогда не следует переливать на открытом воздухе. Поскольку давление его паров составляет примерно одну треть атмосферы, эти отравляющие пары распространяются очень быстро. Он до известной степени склонен к самопроизвольному возгоранию и окисляется с такой быстротой, что даже мгновенный контакт с воздухом вызывает заметное образование в жидкости хлопьевидного осадка.)

Карбонил никеля следует хранить в запаянных ампулах. Удобно применять следующий способ наполнения. Карбонил никеля в приемнике *Д* замораживают. Со шлифа *Г* снимают резиновую трубку и при медленном токе окиси углерода присоединяют ампулу *Е*. Ампулу переворачивают вверх и окиси углерода дают медленно проходить через кран *Ж*, пока из ампулы не будет удален воздух. Тетракарбонил никеля настолько подвижен, что его можно наливать из *Г* в *Е* через капилляр. Ампулу следует наполнять не более чем на две трети. Содержимое ампулы и приемника замораживают, спускают давление, открывая кран *Ж*, и запаивают капилляр. К крану *Ж* можно припаять следующую ампулу с капилляром и таким же образом забрать следующую порцию препарата.

Способ наполнения ампул можно значительно упростить, если не требуется полное отсутствие суспендированных продуктов окисления. Можно подготовить несколько ампул, наполненных сухим углекислым газом, и просто наливать в них тетракарбонил никеля. (*Внимание!* Вытяжной шкаф с хорошей тягой.) Затем тетракарбонил никеля замораживают и ампулу запаивают.

СВОЙСТВА

Тетракарбонил никеля представляет собой бесцветную весьма подвижную жидкость с давлением паров 261 *мм* при 15°. Он плавится при —25°, при 50° начинает разлагаться с выделением окиси углерода и образованием зеркала металлического никеля.

Тетракарбонил никеля на воздухе непосредственно не воспламеняется, однако это происходит иногда через некоторое время. В чистом виде, а также в растворе он довольно быстро окисляется до окиси никеля (или до гидрата окиси при наличии влаги) с выделением окиси углерода. Если концентрированные пары его при комнатной температуре приходят в соприкосновение с горячей поверхностью, происходит вспышка или слабая детонация с образованием облака тяжелой черной сажи:

$$Ni(CO)_4 \longrightarrow Ni + 2C + 2CO_2.$$

Тетракарбонил никеля нерастворим в воде и не реагирует с водой и с водными растворами кислот и щелочей. Препарат растворим в большинстве органических растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mond*, J. Soc. Chem. Ind., **14**, 945 (1895).

76. ДИКОБАЛЬТОКТАКАРБОНИЛ, ТРИКАРБОНИЛ НИТРОЗИЛА КОБАЛЬТА И ГИДРИД ТЕТРАКАРБОНИЛА КОБАЛЬТА

Щелочную соль тетракарбонила гидрида кобальта удобнее всего получать взаимодействием окиси углерода со щелочной суспензией цианида кобальта (2) [1—3]. Обработка этого раствора окисью азота дает летучий трикарбонил нитрозила кобальта [1, 2], в то время как обработка кислотой приводит к летучему тетракарбонилгидриду кобальта [1, 4, 5]. При комнатной температуре последнее соединение разлагается на водород и нелетучий дикобальтоктакарбонил.

А. Калиевая соль гидрида тетракарбонила кобальта

$$2Co(NO_3)_2 + 12KCN \longrightarrow 2K_4Co(CN)_6 + 4KNO_3$$

$$12KOH + 2K_4Co(CN)_6 + 11CO \longrightarrow 3K_2CO_3 + 12KCN + 6H_2O + 2KCo(CO)_4$$

$$2Co(NO_3)_2 + 12KOH + 11CO \longrightarrow 4KNO_3 + 3K_2CO_3 + 6H_2O + 2KCo(CO)_4$$

МЕТОДИКА

Необходимо применять качалку, способную сохранять жидкость в состоянии тонкой дисперсности и, одновре-

менно, допускающую введение газа в процессе взбалтывания. На рис. 25 показана весьма удобная конструкция качалки.

К 7,3 *г* азотнокислого кобальта ($Co(NO_2)_2 \cdot 6H_2O$) добавляют воду до 15 *мл*, к 11,2 *г* едкого кали — до 15 *мл* и к 1,6 *г* цианистого калия — до 5 *мл*. Из сосуда качалки удаляют весь воздух и заполняют его окисью углерода. Через боковую трубку сосуда вводят по очереди эти растворы, каждый раз промывая трубку 5 *мл* воды. Образуется 50 *мл* раствора, приблизительно 0,5 *М* по нитрату

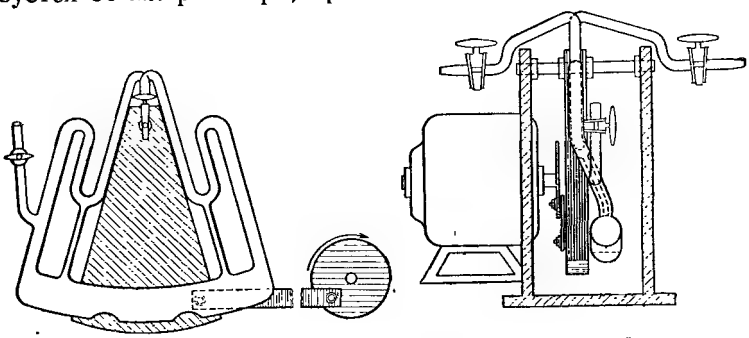


Рис. 25. Качалка, применяемая для приготовления карбонилов металлов и некоторых из их производных.

кобальта, 0,5 *М* по цианистому калию и 4,0 *М* по едкому кали. В этот раствор не должен попасть ни один пузырек воздуха.

Аппарат включают примерно на 7 час. при закрытом кране отводной трубки и при открытом кране источника окиси углерода (см. синтез 22). Вначале окись углерода поглощается со скоростью 8—10 *мл/мин*. Скорость постепенно возрастает до 15—20 *мл/мин* и затем начинает спадать. Всего поглощается 2200—2600 *мл* окиси углерода; 80—90% этого количества поглощаются за первые 2 часа. Содержимое сосуда изменяет вид от желатинообразной синей суспензии до красного раствора, в котором присутствует значительное количество суспендированного белого твердого вещества, и, наконец, превращается в желтый раствор лишь со следами суспендированного белого вещества.

Б. Трикарбонил нитрозила кобальта

$$KCo(CO)_4 + NO + H_2O \longrightarrow CoNO(CO)_3 + CO + KOH + \frac{1}{2} H_2$$

МЕТОДИКА

Сосуд качалки, содержащий желтый раствор калийной соли тетракарбонилгидрида кобальта, соединяют с сосудом, в котором находится окись азота (см. синтез 37), и продувают окисью азота. Затем включают качалку. Вскоре раствор становится красным, и через некоторое время над ним появляются желтые пары. Начиная с этого момента в раствор пропускают окись азота со скоростью 2 *л* в час в течение 5 час. при непрерывной работе качалки. Выходящий газ пропускают через трубки с хлористым кальцием и фосфорным ангидридом и затем через ловушку, охлаждаемую примерно до —79° (твердая углекислота и спирт). Вслед за ловушкой включают ртутный клапан для предотвращения попадания в аппарат воздуха.

Получающийся в ловушке препарат является достаточно чистым. От следов тетракарбонилгидрида кобальта можно освободиться, выдерживая ловушку в течение 24 час. при комнатной температуре. Затем ловушку вновь охлаждают примерно до —79° и аппарат соединяют с подготовленной ампулой. После откачки системы ловушке дают нагреться. Трикарбонил нитрозила кобальта перегоняется в охлаждаемую ампулу, которую затем запаивают. Выход 2,5 *г* (58%).

СВОЙСТВА

Трикарбонил нитрозила кобальта представляет собой темнокрасную подвижную жидкость. Он нерастворим в воде, не реагирует с ней, но полностью смешивается с большинством органических растворителей.

Молекулярный вес	173
Температура плавления	—11°
Температура кипения	78,6°
Давление паров при 20°	91 *мм*
Удельный вес	1,47

Обработка препарата бромом приводит к получению рассчитанных количеств бромистого кобальта (2), окиси азота и окиси углерода:

$$Co(NO)(CO)_3 + Br_2 \longrightarrow CoBr_2 + NO + 3CO$$

В. Тетракарбонилгидрид кобальта

$$KCo(CO)_4 + HCl \longrightarrow KCl + HCo(CO)_4$$

МЕТОДИКА

(*Внимание!* Запах тетракарбонилгидрида кобальта является настолько трудно переносимым, что опасность вдыхания его оказывается меньшей, чем в случае тетракарбонила никеля. Однако, вероятно, он ядовит в такой же степени, как и тетракарбонил никеля. Поэтому при работе следует принимать такие же меры предосторожности, как и при работе с тетракарбонилом никеля.)

Процесс приготовления калийной соли тетракарбонилгидрида кобальта проводят, как описано выше. Поскольку в результате подкисления раствора освобождается не только гидрид, но и 700 *мл* углекислого газа, процесс нельзя проводить в качалке вследствие чрезмерного пенообразования.

Пол-литровую перегонную колбу снабжают двумя вводными трубками: одной, достигающей дна, и другой — короткой. Боковой тубус колбы соединяют с прибором для осушки, вслед за которым включены ловушка, поддерживаемая при температуре около —79°, и ртутный клапан. Длинную вводную трубку соединяют с качалкой, и весь аппарат наполняют окисью углерода. Качалку наклоняют и раствору дают перелиться в перегонную колбу. Колбу охлаждают ледяной водой и при легком встряхивании ее рукой медленно вливают через короткую трубку 30 *мл* 12 н. соляной кислоты. Это количество соляной кислоты реагирует с избытком едкого кали, карбоната и цианида калия и калиевой солью тетракарбонилгидрида кобальта. Концентрация избыточной соляной кислоты — порядка 2,3 н. При пропускании медленного тока окиси углерода колбе дают приобрести комнатную температуру. Необходимо следить, чтобы при газообразовании (углекислый газ и тетракарбонилгидрид кобальта)

в аппарат для осушки не попадала пена. В течение 10 час. пропускают медленный ток окиси углерода для удаления из раствора гидрида. Лучший выход более чистого препарата может быть получен путем пропускания через реакционную смесь окиси углерода при пониженной температуре (10—15°), однако это требует длительного времени. Выход перегнанного тетракарбонилгидрида кобальта —2,2 *г* (45%).

СВОЙСТВА

Тетракарбонилгидрид кобальта, замораживаемый в ловушке, бесцветен или имеет бледножелтый цвет. Он плавится при —33°, образуя жидкость бледножелтого цвета, которая быстро темнеет с повышением температуры. Потемнение объясняется разложением на $[Co(CO)_4]_2$ и водород, которое в конечном счете приводит к коричневому нелетучему твердому веществу. В токе окиси углерода гидрид можно перегонять практически без разложения *.

Тетракарбонилгидрид кобальта можно было бы сохранять при комнатной температуре только под таким давлением, которое вызвало бы разрушение обычной стеклянной ампулы. Однако небольшие количества этого вещества в виде желтого пара остаются в равновесии с водородом и твердым октакарбонилом кобальта.

Г. Дикобальтоктакарбонил

$$2HCo(CO)_4 \longrightarrow [Co(CO)_4]_2 + H_2$$

МЕТОДИКА

Ловушку, в которой собирают гидрид, соединяют посредством трубки емкостью около 100 *мл* с ампулой и откачивают воздух из аппарата. При охлаждении ампулы до —79° и извлечении ловушки из холодной ванны гидрид перегоняется в эту ампулу. Последней дают приобрести комнатную температуру, в результате чего гидрид

* Интересно отметить, что пары тетракарбонилгидрида кобальта в смеси с большим количеством окиси углерода при комнатной температуре могут проходить через аппаратуру и приборы для высушивания без заметного разложения.

разлагается. Ловушку вновь охлаждают до —79°, водород откачивают и оставшиеся желтые пары тетракарбонилгидрида кобальта конденсируют в ловушке. Гидрид вновь перегоняют в ампулу, и процесс повторяют до тех пор, пока после стояния в течение нескольких дней уже не будут появляться желтые пары. Тогда ампулу отпаивают.

СВОЙСТВА

Дикобальтоктакарбонил представляет собой темнокоричневое мелкокристаллическое вещество. При стоянии в вакууме он медленно сублимируется, образуя на стенках небольшое количество оранжевых кристаллов. Давление его паров при 15° составляет 0,07 *мм*. Он плавится при 51°, при несколько более высокой температуре начинает разлагаться. Криоскопическое определение молекулярного веса вещества подтверждает димерную формулу.

При температуре выше 51° октакарбонил кобальта разлагается на карбонил $[Co(CO)_3]_4$ и окись углерода. Этот карбонил весьма умеренно растворим в бензоле и в пентане и может быть выделен из растворов в виде черных блестящих кристаллов. Молекулярный вес его, определенный криоскопически, указывает на тетрамерную формулу [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Blanchard, Gilmont,* J. Am. Chem. Soc., **62**, 1192 (1940).
2. *Blanchard, Rafter, Adams,* J. Am. Chem. Soc., **56**, 16 (1934).
3. *Schubert,* J. Am. Chem. Soc., **55**, 4563 (1933).
4. *Coleman, Blanchard,* J. Am. Chem. Soc., **58**, 2160 (1936).
5. *Ewens, Lister,* Trans. Faraday Soc., **35**, 681 (1939).
6. *Blanchard,* Chem. Rev., **21**, 3 (1937).

77. ТЕТРАКАРБОНИЛДИГИДРИД ЖЕЛЕЗА

$$Fe(CO)_5 + 4KOH \longrightarrow K_2Fe(CO)_4 + K_2CO_3 + 2H_2O$$

$$K_2Fe(CO)_4 + 2HCl \longrightarrow H_2Fe(CO)_4 + 2KCl$$

Исходным веществом для приготовления этого препарата является пентакарбонил железа. Хотя пентакарбонил железа можно легко получить в промышленных масштабах, пользуясь высокими давлениями [1], удобный лабораторный метод получения его отсутствует.

МЕТОДИКА

Сосуд качалки (рис. 25) наполняют окисью углерода и добавляют 5 *мл* смеси пентакарбонила железа и керосина. Затем вводят 25 *мл* 6 н. едкого натра и смесь взбалтывают в течение 6 час. После этого постепенно добавляют 30 *мл* 6 н. соляной кислоты. В процессе взбалтывания пары тетракарбонилдигидрида железа увлекаются равномерным током окиси углерода через трубки с хлористым кальцием и фосфорным ангидридом в ловушку, охлаждаемую смесью твердой углекислоты со спиртом.

Конденсирующийся в ловушке продукт реакции может быть загрязнен пентакарбонилом железа и керосином. Для очистки к аппарату присоединяют вторую ловушку, охлаждаемую жидким воздухом. При пропускании медленного тока окиси углерода первой ловушке дают приобрести температуру —10° и весь тетракарбонилдигидрид железа перегоняют в ловушку, охлаждаемую жидким воздухом *. Дигидрид тетракарбонила железа собирается в виде белого кристаллического вещества.

СВОЙСТВА

Тетракарбонилдигидрид железа плавится при —79°. Давление его паров составляет 11 *мм* при —10° (экстраполировано). Однако препарат весьма неустойчив в чистом виде и разлагается при температуре ниже —10°. В токе окиси углерода разведенные пары его не разлагаются даже при комнатной температуре. В щелочном растворе калийная соль $K_2Fe(CO)_4$ является устойчивой, но весьма чувствительной к окислению воздухом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mittasch,* Angew. Chem., **41**, 827 (1928).

* Вместо продувания можно пользоваться также вакуумом, но при отсутствии окиси углерода разложение тетракарбонилдигидрида железа в более теплой части аппарата становится значительно более вероятным.

78. ТЕТРАЦИАНОПАЛЛАДОАТ КАЛИЯ

$$PdCl_2 + 2KCN \longrightarrow Pd(CN)_2 + 2KCl$$

$$Pd(CN)_2 + 2KCN \longrightarrow K_2[Pd(CN)_4]$$

Раммельсберг [1] и Росслер [2] указывают, что тетрацианопалладоат калия можно приготовлять, осаждая цианид палладия (2) и затем растворяя его в избытке цианида калия. Описываемый здесь метод отличается от указанного только тем, что принимаются меры для промывания осажденного цианида палладия (2) в целях освобождения его от хлорида калия, который в противном случае приходится удалять путем фракционированной кристаллизации.

МЕТОДИКА

5 *г* хлористого палладия (2) (или 8 *г* тетрахлоропалладоата аммония) растворяют примерно в 350 *мл* теплой воды, к которой добавлено несколько капель соляной кислоты. К хорошо перемешиваемому раствору добавляют по каплям раствор 3,7 *г* цианида калия примерно в 50 *мл* воды. По мере того как происходит осаждение цианида палладия (2), жидкость, находящаяся наверху, становится бесцветной. Желатинообразный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо промывают водой, переводят в стакан и разбавляют раствором 4 *г* цианида калия в 75 *мл* воды. Нагревание и перемешивание раствора способствуют реакции. Жидкость фильтруют и выпаривают на плитке до наступления образования кристаллов. После охлаждения раствора кристаллы отфильтровывают с помощью небольшой воронки Бюхнера и промывают несколькими каплями холодной воды. Процесс упаривания, охлаждения и отфильтровывания образующихся кристаллов можно повторять с маточным раствором 1 или 2 раза. Соль можно очистить перекристаллизацией из воды. Однократной перекристаллизации достаточно для получения чистого тригидрата. Возможен выход выше 70% от теоретического.

АНАЛИЗ

Соединение просушивают при 100°, причем образуется моногидрат. Азот определяют по методу Дюма. Калий и палладий определяют в той же навеске следующим путем. Соединение разлагают концентрированной серной кислотой, упаривают до незначительного объема (5—10 *мл*), обрабатывают холодной водой и палладий осаждают 1-процентным раствором диметилглиоксима в 95-процентном этиловом спирте. Образовавшийся при этом диметилглиоксимат палладия фильтруют с помощью фильтровального тигля с пористым дном, хорошо промывают горячей водой и сушат при 110°. Калий в фильтрате определяют в виде сульфата. Данные анализа $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$:

	Найдено, %	Вычислено, %
K	25,2	25,5
Pd	35,0	34,8
N	18,2	18,2

СВОЙСТВА

Кристаллизованный из воды тетрацианопалладоат калия образует тригидрат, представляющий собой белую кристаллическую соль, изоморфную с соответствующим ромбическим тетрацианоплатиноатом. Тригидрат выветривается на воздухе. При 100° он теряет две молекулы кристаллизационной воды и при 200° — третью. При нагревании соединения до умеренно высокой температуры оно разлагается с образованием палладия, циана и цианида калия. Моногидрат легко растворим в воде и в жидком аммиаке и до некоторой степени в спирте, образуя во всех этих случаях бесцветные растворы. В результате добавления к тетрацианопалладоату калия разведенных кислот осаждается цианид палладия, в то время как при кипячении с концентрированной серной кислотой соединение полностью разлагается.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rammelsberg,* Ann., **28**, 217 (1838).
2. *Rossler,* Z. anal. Chem., **5**, 403 (1866).

79. ТЕТРАХЛОРОПЛАТОАТ КАЛИЯ

$$H_2[PtCl_6] + 2KCl \longrightarrow K_2[PtCl_6] + 2HCl$$

$$K_2[PtCl_6] + SO_2 + H_2O \longrightarrow K_2[PtCl_4] + 2HCl + H_2SO_4$$

Получение соединений платины (2) обычно связано с предварительным приготовлением соединений платины (4). Например, синтез металлических солей обработкой раствора платино(2)хлористоводородной кислоты карбонатами или фторидами [1] требует предварительного приготовления кислоты путем восстановления платино(4)хлористоводородной кислоты соответствующим реактивом, в частности двуокисью серы [2]. Можно восстановить металлический хлороплатеат до соответствующего хлороплатоата посредством двуокиси серы [3, 4], щавелевокислого калия [3, 4], бусульфита калия [5], сероводорода [6], фосфорноватистокислого калия [7] или хлорида меди (I) [8].

Данный метод основан на легко доступном хлороплатеате калия и связан с применением двуокиси серы, играющей роль весьма удобного восстановителя *.

МЕТОДИКА

5 *г* кристаллической платино(4)хлористоводородной кислоты $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ растворяют в 50 *мл* дестиллированной воды и хлороплатеат калия $K_2[PtCl_6]$ осаждают из этого раствора, добавляя при перемешивании 1,6 *г* хлористого калия, растворенного в 15 *мл* воды. Полученную смесь разбавляют равным объемом спирта и дают отстаиваться в течение 15 мин. на ледяной бане. После декантации находящейся сверху жидкости с по-

* Вследствие очень сильной комплексообразующей способности иона SO_3^{--}, возникающего в растворе при восстановлении сернистым газом, этим методом трудно получить чистый хлороплатоат калия. Лучшие результаты получаются, если в качестве восстановителя берется оксалат калия по прописи: на каждый грамм $K_2[PtCl_6]$ берется 0,37 *г* $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, 10 *мл* воды, 1% платиновой черни и очень немного поташа. Смесь нагревают на песчаной бане, поддерживая постоянный объем раствора до растворения всей массы взятого хлороплатеата (*Д. И. Рябчиков, Любимова,* Изв. сект. платины, вып. 25, 1950). (*Прим. ред.*)

мощью отсасывающего фильтра соль калия тщательно промывают путем декантации двумя порциями по 25 *мл* 50-процентного спирта и переносят на фильтр с помощью 95-процентного спирта. Желтое твердое вещество окончательно промывают на фильтре тремя порциями по 20 *мл* эфира и просушивают на воздухе до полного исчезновения эфира.

Сухой хлороплатеат калия помещают в стакан емкостью 50 *мл* вместе с 35 *мл* воды и восстанавливают свежеприготовленным раствором двуокиси серы. В ходе процесса восстановления колба находится на паровой бане (85—90°). Ее содержимое постоянно перемешивают с помощью механической мешалки. Каждый раз одновременно добавляют не более 1,0 *мл* раствора восстановителя. После введения этого раствора, прежде чем приступать к введению следующей порции, дают полностью исчезнуть запаху сернистого газа. Объем раствора поддерживают на уровне 35 *мл*, добавляя соответствующие количества дестиллированной воды. По мере восстановления раствор приобретает красный цвет. К концу реакции добавляют меньшие порции раствора двуокиси серы через более значительные отрезки времени. Практически поступают следующим образом. К помещенной в стакан смеси через интервалы в 2—3 мин. добавляют около 15 порций по 0,6 *мл* насыщенного раствора двуокиси серы (температура смеси поддерживается на уровне 85—90°). Вслед за этим вводят около 10—15 порций по 0,4 *мл* через каждые 3—4 мин. К концу реакции, когда остается очень небольшое количество хлороплатеата, между последовательными введениями делаются более длительные перерывы. Во всяком случае, необходимо следить, чтобы между отдельными введениями протекало достаточное время для исчезновения запаха двуокиси серы. Процесс восстановления продолжают до тех пор, пока не останутся лишь следы твердого хлороплатеата. Применение избытка восстановителя приводит к образованию сульфитокомплексов.

По завершении восстановления красный раствор концентрируют на паровой бане до кристаллизации. После охлаждения стакана и его содержимого до комнатной температуры красные кристаллы хлороплатоата калия

растворяют примерно в 40 *мл* холодной воды и полученный раствор фильтруют для удаления невосстановленного хлороплатеата. Воронку после фильтрования промывают 5 *мл* воды. При переводе раствора в стакан для следующей стадии процесса колбу прополаскивают двумя порциями воды по 5 *мл* для полного удаления хлороплатоата калия. Суммарный объем в этот момент составляет около 55—60 *мл*. Быстро добавляют фильтрат при перемешивании к 660 *мл* раствора равных частей эфира и ацетона для осаждения хлороплатоата. После выпадения осадка жидкость, находящуюся сверху и обладающую слегка желтой окраской, декантируют и осадок промывают декантацией тремя порциями раствора ацетона и эфира по 120 *мл*, пока отработанная промывная жидкость не будет бесцветной. Затем осадок трижды промывают 80 *мл* порциями эфира, переводят на фильтровальную бумагу с помощью эфира, окончательно просушивают на воздухе и превращают в порошок.

Полученный таким способом продукт представляет собой красный порошок, который является вполне удовлетворительным для большинства целей. Если же нужны кристаллы или требуется удалить следы сульфата, порошок можно перекристаллизовать из горячей воды, к которой добавлено несколько капель концентрированной соляной кислоты. После такой перекристаллизации получаются красивые кристаллы в виде игл красного цвета. При медленном концентрировании в эксикаторе над серной кислотой раствора соли, содержащего несколько капель концентрированной соляной кислоты, получают хорошо сформированные крупные кристаллы Выход 3,0 *г* (75%).

СВОЙСТВА

Хлороплатоат калия довольно слабо растворим в воде (0,93 *г* в 100 *мл* воды при 16° и 5,3 *г* в 100 *мл* при 100°). Он почти нерастворим в спирте, однако при контакте с последним подвергается восстановлению. Сухая соль и водные растворы этого вещества вполне устойчивы на свету. Кристаллы обладают темнокрасной

или коричневато-красной окраской и являются весьма удобным исходным веществом для приготовления многих производных двухвалентной платины.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nilson*, J. prakt. Chem., [2], **15**, 260 (1877).
2. *Claus*, Ann., **107**, 137 (1858).
3. *Klason*, Ber., **37**, 1360 (1904).
4. *Vèzes*, Bull. soc. chim., (3), **19**, 879 (1898).
5. *Lea*, Am. J. Sci., (3), **48**, 398, 400 (1894).
6. *Böttger*, J. prakt. Chem., (1), **91**, 251 (1863).
7. *Lea*, Am. J. Sci., (3), **48**, 397 (1894).
8. *Thomsen*, J. prakt. Chem., (2), **15**, 295 (1877).

80. ТЕТРАММИНОПЛАТОХЛОРИД

$$H_2PtCl_6 + SO_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2PtCl_4 + H_2SO_4 + 2HCl$$

$$H_2PtCl_4 + 6NH_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2NH_4Cl$$

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + H_2PtCl_4 \longrightarrow [Pt(NH_3)_4][PtCl_4] + 2HCl$$

$$[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] + 4NH_3 \longrightarrow 2[Pt(NH_3)_4]Cl_2$$

Тетрамминоплатохлорид можно приготовить нагреванием одного из указанных ниже веществ с избытком водного раствора аммиака до образования бесцветного раствора [1—5]: хлористой платины (2); хлороплатоата аммиаката платины (2) (зеленая соль Магнуса) $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$; диамминодихлороплатины $[Pt(NH_3)_2]Cl_2$; раствора платино(2)хлористоводородной кислоты. Описываемый здесь метод связан с приготовлением чистой соли Магнуса и с последующей реакцией ее с водным раствором аммиака.

МЕТОДИКА

Растворы 5,0 *г* твердой платино(4)хлористоводородной кислоты $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в 30 *мл* воды и 1 *мл* концентрированной соляной кислоты в конической колбе емкостью 50 *мл* восстанавливают свежеприготовленным раствором двуокиси серы *. Реакцию заканчивают, когда

* В деталях процесс восстановления в этом случае такой же, как и для гексахлороплатеата калия (синтез 79).

взятая из реакционной смеси капля красного раствора, при добавлении к трем каплям насыщенного раствора хлористого аммония на покровном стекле, дает лишь следы осадка по истечении одной минуты. Необходимо следить, чтобы не был введен избыток раствора восстановителя, так как в противном случае при этих условиях могут образоваться сульфитокомплексы.

По окончании восстановления раствор платино(2) хлористоводородной кислоты разводят до 50 *мл* и разделяют на два равных объема. Один из этих объемов разводят до 100 *мл* водой и нагревают до кипения. К этому кипящему раствору добавляют 125 *мл* кипящего раствора равных частей воды и концентрированного аммиака. Раствор аммиака следует добавлять равномерно при энергичном перемешивании с помощью механической мешалки. Жидкость должна поддерживаться все время при температуре кипения. После введения всего раствора аммиака желтый раствор необходимо нагреть и перемешивать до полного обесцвечивания. Описанный выше метод приводит к непосредственному превращению платино(2)хлористоводородной кислоты в тетрамминоплатохлорид без образования нерастворимого промежуточного продукта $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. В случае образования некоторого количества этой нерастворимой зеленой соли ее можно перевести в растворимый тетрамминоплатохлорид, нагревая с избытком аммиака.

Раствор тетрамминоплатохлорида нагревают на паровой бане до тех пор, пока не останется лишь слабый запах аммиака. После этого его разводят водой примерно до 175 *мл*. К этому раствору постепенно при перемешивании добавляют вторую порцию раствора платино(2) хлористоводородной кислоты, разведенного до 50 *мл*. Осаждается зеленая соль $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. После выпадения осадка находящуюся наверху жидкость декантируют с помощью отсасывающего фильтра и осадок промывают путем декантации небольшими количествами горячей воды, пока отработанная промывная жидкость не станет давать отрицательную реакцию на сульфат. Затем осадок переводят на фильтр и освобождают отсасыванием от промывной воды. Влажную соль помещают в стакан и добавляют к ней 25 *мл* воды, 2 *мл* концентрированной

соляной кислоты и 100 *мл* концентрированного аммиака. Эту смесь нагревают до кипения и перемешивают с помощью механической мешалки до полного растворения зеленого осадка. Реакция протекает сравнительно медленно. Перемешивание облегчает растворение. Пламя должно быть отрегулировано таким образом, чтобы температура поддерживалась точно на уровне точки кипения. Объем в 100 *мл* сохраняют путем частого добавления концентрированного аммиака.

После окончательного растворения зеленого осадка полученный раствор тетрамминоплатохлорида концентрируют на паровой бане до тех пор, пока не останется лишь слабый запах аммиака. Объем доводят примерно до 50 *мл* и раствор фильтруют. Фильтрат подкисляют по лакмусу добавлением разведенной соляной кислоты, вводят 1 *мл* избытка концентрированной соляной кислоты и немедленно осаждают тетрамминоплатохлорид десятью объемами раствора равных частей спирта и ацетона. Приблизительно через час находящуюся наверху жидкость декантируют посредством отсасывающего фильтра и белый осадок промывают декантацией тремя порциями по 50 *мл* раствора спирта и ацетона, переводят на фильтр с помощью этого же раствора, промывают одним только ацетоном и, наконец, тщательно промывают эфиром и просушивают на воздухе. Приготовленный по этому методу продукт имеет вид белого порошка. Для получения кристаллического моногидрата этот порошок перекристаллизовывают из горячей воды или концентрированному раствору дают медленно кристаллизоваться в эксикаторе над серной кислотой. Выход около 2,8 *г* (80—85%). Данные анализа $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Pt	55,7	55,4
Cl	19,9	20,1

СВОЙСТВА

Тетрамминоплатохлорид растворяется в 4—5 частях воды при комнатной температуре. Его растворимость повышается при увеличении температуры. Легкая

растворимость в воде делает это соединение весьма полезным для реакций, в которых участвует ион $[Pt(NH_3)_4]^{++}$. Эта соль практически нерастворима в спирте, ацетоне и эфире. Она теряет воду при 110° и две молекулы аммиака при 250°, образуя умеренно растворимый желтый хлороаммиакат платины $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ *.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Cleve,* Acta Upsal., **6**, No. 5, 24 (1866).
2. *Jörgensen,* Z. anorg. Chem., **24**, 181 (1900).
3. *Peyrone,* Ann., **51**, 1 (1844).
4. *Ramberg,* Z. anorg. Chem., **83**, 35 (1913).
5. *Reiset,* Ann. chim. phys., (3), **11**, 417 (1844); Compt. rend., **11**, 711 (1840); **18**, 1100 (1844).

81. ХЛОРНАЯ ПЛАТИНА

$$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O \xrightarrow{(Cl_2)} PtCl_4 + 2HCl + 6H_2O$$

Чистую хлорную платину нельзя приготовлять путем разложения на воздухе платино(4)хлористоводородной кислоты, так как хлорная платина начинает разлагаться до того момента, когда будут полностью удалены вода и хлористый водород. Это вещество можно легко приготовлять медленным термическим разложением платинохлористоводородной кислоты в атмосфере сухого хлористого водорода [1] или хлора [2, 3]. Ниже описан вариант последнего метода.

МЕТОДИКА

6 *г* кристаллической платинохлористоводородной кислоты $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ помещают в лодочку для сожжения, которую в свою очередь располагают в стеклянной трубке для сожжения, находящейся в электрической муфельной печи. Если в качестве исходного вещества применяют раствор платинохлористоводородной кислоты,

---

* *Транс*-форма. (*Прим. ред.*)

то этот раствор можно нагревать в печи до 75°, пока не прекратится упаривание. По охлаждении концентрированный раствор затвердевает, причем полученное таким путем твердое вещество можно применять вместе с упоминавшейся выше кристаллической платинохлористоводородной кислотой. Через трубку для сожжения пропускают равномерный ток сухого хлора, постепенно повышая температуру примерно до 115°. Около 60° кристаллы расплавляются в своей кристаллизационной воде. По мере повышения температуры вода отгоняется и смесь густеет. Следует избегать слишком быстрого повышения температуры при отгонке воды, в противном случае может возникнуть значительное вспенивание и разбрызгивание. Нагревание при 115° продолжают до тех пор, пока почти вся вода не будет удалена. Пропуская через трубку хлор в течение всего этого времени, температуру постепенно повышают до 275° (приблизительно в течение 2 час.), выдерживают на этом уровне в течение получаса, после чего ей дают постепенно упасть до 150°. Лодочку вынимают, и ее содержимое еще в горячем состоянии быстро размельчают в агатовой ступке. Это вещество весьма гигроскопично; следует по возможности избегать его контакта с воздухом. Превращенное в порошок вещество снова помещают в трубку для сожжения и нагревают в течение получаса до 275° в присутствии хлора. После этого хлорной платине дают охладиться примерно до 150° в атмосфере хлора, затем ее извлекают из печи, переводят в склянку со стеклянной пробкой и помещают в эксикатор над осушителем. Выход 3,7 *г* (95%). Данные анализа $PtCl_4$:

	Найдено, %	Вычислено, %
Pt	58,0	57,9
Cl	41,8	42,1

СВОЙСТВА

Приготовленная по этому методу хлорная платина представляет собой красновато-коричневый гигроскопичный порошок, растворимый в воде и ацетоне и незначи-

тельно растворимый в спирте. В присутствии воздуха соль поглощает воду, приобретая яркожелтую окраску. Ее водный раствор обнаруживает кислую реакцию и, вероятно, содержит кислоту $H_2[PtCl_4(OH)_2]$. Хлорная платина растворяется в соляной кислоте, образуя платино(4) хлористоводородную кислоту.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pullinger*, J. Chem. Soc., **61**, 422 (1892).
2. *Rosenheim, Löwenstamm*, Z. anorg. Chem., **37**, 403 (1903).
3. *Kharasch, Ashford*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1736 (1936).

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редакции 5

ГЛАВА I

1. Хлорид меди (I) 7
2. Хлорат серебра 10
3. Извлечение серебра и иода из остатков иодида серебра . . 11
   А. Предварительная обработка остатков 12
   Б. Извлечение серебра 12
   В. Извлечение иода 13

ГЛАВА II

4. Металлические производные 1, 3-дикетоиов 15
5. Ацетилацетоиат бериллия [*Бис*-(2, 4-пентандиои)-бериллий] 21
6. Бромат бария 24

ГЛАВА III

7. Пористая окись бора 25
8. Тетрафтороборат аммоиия 26
   А. Реакция в водиых растворах 26
   Б. Реакция в расплаве 27
9. Ацетилацетонат алюмииия [*Трис*-(2, 4-пеитаидион)-алюминий] 27
10. Гексагидрат перхлората галлия (3) 29
11. Редкоземельные элемеиты и их соединеиия 31
12. Обработка редкоземельных мииералов 41
   I. Монацит и ксенотим 41
      А. Разложение минерала 41
      Б. Удалеиие тория 43
      В. Выделеиие редкоземельных элемеитов 43
      Г. Превращеиие в окислы 44
      Д. Последующая обработка 45
13. Обработка редкоземельных мииералов 45
   II. Аллаиит, церит и гадолиинит (разделеиие иа цериевую и иттриевую подгруппы методом двойных сульфатов) 45
      А. Извлечение 47
      Б. Осаждение редкоземельиых элемеитов 48
      В. Разделеиие на цериевую и иттриевую подгруппы . 48

14. Выделение церия из смеси редких земель 49
А. Отделение церия 50
Б. Выделение церия 52
15. Дробная кристаллизация 53
А. Приготовление серий 54
Б. Дробная кристаллизация 55
В. Видоизменения 58
16. Определение среднего атомного веса редкоземельных элементов в смеси 59
17. Броматы редкоземельных элементов 62
А. Приготовление растворов сульфатов редкоземельных элементов 63
Б. Приготовление броматов редкоземельных элементов 64
18. Амальгама европия 65
А. Приготовление амальгамы европия 67
Б. Отделение европия от других редкоземельных элементов 69
19. Соли европия (2) 70
А. Сульфат европия (2) 70
Б. Карбонат европия (2) 71
В. Хлорид европия (2) 72

ГЛАВА IV

20. Уголь из сахара 74
21. Ацетиленид натрия 74
А. Очистка реактивов 75
Б. Ацетиленид натрия из натрия и ацетилена 76
В. Ацетиленид натрия из амида натрия и ацетилена 79
22. Окись углерода 81
23. Карбамат аммония 84
24. Цианаты щелочных металлов 86
А. Цианат калия 86
Б. Цианат натрия 88
25. Хлористый циан 90
26. Силикагель 94
27. Кремнебромид Si_2Br_6 97
28. Сульфид двухвалентного германия (преципитат) 100
А. Восстановление двуокиси германия (4) 101
Б. Восстановление сульфида четырехвалентного германия 103
29. Иодид двухвалентного германия 104
30. Хлорид германия (4) 107
31. Иодид германия (4) 110
32. Бромид титана (4) 112
33. Бромид титана (3) 114
34. Хлортитанат-(4)-ацетилацетоната титана (4) 117
35. Ацетилацетонат циркония 119
36. Ацетилацетонат тория 120

ГЛАВА V

37. Окись азота 123
38. Амид натрия 125
39. Азид аммония 132
40. Азид калия 135
А. Бутилнитрит 136
Б. Азид калия 136
41. Иодистый фосфоний 138
42. Треххлористый фосфор 141
43. Трехбромистый фосфор 144
44. Бромокись фосфора 147
45. Сульфобромид фосфора (5) 149
46. Монофторфосфат аммония 150
47. Дифторфосфат аммония 152

ГЛАВА VI

48. Молекулярное соединение двуокиси серы и триметиламина 155
49. Сульфиты и пиросульфиты щелочных металлов 157
А. Сульфит натрия и пиросульфит натрия 157
Б. Сульфит калия и пиросульфит калия 161
50. Соли дитионовой кислоты 163
А. Дитионат кальция 163
Б. Дитионат бария 165
В. Дитионат натрия 165
51. Молекулярные соединения серного ангидрида 167
А. Пиридинсульфотриоксид 168
Б. Диметиланилинсульфотриоксид 168
В. Диоксансульфотриоксид 169
52. Амидосульфоновая кислота 170
А. Амидосульфоновая кислота из сульфата гидроксиламина 171
Б. Амидосульфоновая кислота из оксима ацетона . . . 172
В. Очистка кислоты, предназначаемой в качестве ацидометрического эталона 172
53. Моногидрат триаммоний-имидодисульфоната 174
А. Амидосульфонат аммония 174
Б. Моногидрат триаммоний-имидодисульфоната 175
54. Нитрилотрисульфонат калия 176
55. Селенид алюминия и селеноводород 178
А. Селенид алюминия 178
Б. Селеноводород 179
56. Селеноцианаты калия и натрия 180
А. Селеноцианат калия 180
Б. Селеноцианат натрия 182
57. Гексагалогенотеллураты 182
А. Гексахлортеллурит аммония 183
Б. Гексабромтеллурит калия 183
58. Гель окиси хрома 184

59. Безводный хлориый хром 187
60. Комплексиые соли хрома с этилеидиамином 190
А. Безводный сульфат хрома (3) 191
Б. Безводный этилендиамин 191
В. Триэтилендиаминхромнсульфат 192
Г. Триэтилеидиамиихромихлорид 192
Д. Триэтилендиамиихромигалогениды 193
61. *цис*-Дихлордиэтилендиамиихромихлорид и *транс*-дироданодиэтилендиаминхромироданид 194
А. *цис*-Дихлордиэтилеидиаминхромихлорид 195
Б. *транс*-Дироданодиэтилендиаминхромироданид . . . 196
62. Гексациаиохромиат калия 196
63. Хлористый хромил 199
64. Хлорохромат калия 201

ГЛАВА VII

65. Иодистоводородная кислота 204
66. Ортопериодат натрия (параперподат натрия) 205
67. Гексацианомаигаииат калия 206

ГЛАВА VIII

68. β-Окись железа (водная) 209
69. Гексамминокобальтисоли 210
А. Гексамминокобальтихлорид 211
Б. Гексамминокобальтиинитрат 212
В. Гексамминокобальтибромид 213
Г. Гексамминокобальтиоксалат 214
70. Триэтилендиаминкобальтихлорид (3) 215
71. *Цис*- и *транс*-дихлордиэтилендиаминкобальтихлорид . . 216
Разложение *цис*-формы на оптические изомеры 216
А. Приготовление *транс*-формы 216
Б. Превращение в *цис*-модификацию 217
В. Разложение *цис*-формы на оптические изомеры . . 217
72. Гексациаиокобальтиат калия 218
73. Тетрациаионикелоат калия 220
74. Карбонилы металлов 222
75. Тетракарбонил никеля 226
76. Дикобальтоктакарбонил, трикарбоиил нитрозила кобальта и гидрид тетракарбонила кобальта 230
А. Калиевая соль гидрида тетракарбонила кобальта . . 230
Б. Трикарбоиил нитрозила кобальта 232
В. Тетракарбонилгидрид кобальта 233
Г. Дикобальтоктакарбонил 234
77. Тетракарбоиилдигидрид железа 235
78. Тетрацианопалладоат калия 237
79. Тетрахлороплатоат калия 239
80. Тетрамминоплатохлорид 242
81. Хлорная платина 245

Редактор *В. А. Захарьевский*

Техн. редактор *А. Н. Никифорова*

Корректор *К. И. Иванова*

Сдано в набор 19/V 1951 г.
Подписано к печати 2/VIII 1951 г.
А-06593. Бумага 84×108¹/₃₂=3,9 бум. л.
12,8 печ. л. Уч.-изд. л. 12,4.
Изд. № 3/1124. Цена 12 р. Зак. 2621.

4-я тип. им. Евг. Соколовой Главполиграфиздата при Совете Министров СССР,
Ленинград, Измайловский, 29.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
36	2 сн.	J. E.	Y. E.
47	6, 8 „	кремния	двуокиси кремния
113	17 „	склянки с бромидом	склянки
149	9 св.	трубок	пробок
202	12 „	хромистого	хромата

Зак. 2621.